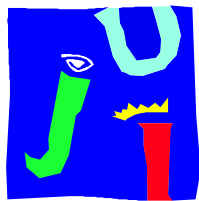


UNIVERSITAT JAUME I DE CASTELLÓ

U.P. DE QUÍMICA INORGÀNICA I ORGÀNICA

ÀREA DE QUÍMICA INORGÀNICA



**UNIVERSITAT
JAUME-I**

ESTUDIO DE LOS SISTEMAS

Pr-ZrSiO₄ y Pr-ZrO₂

TESIS DOCTORAL

José Antonio Badenes March

2000

RESUMEN DE LA TESIS

En el presente trabajo se distinguen dos partes claramente diferenciadas, a saber, una primera parte en la que se estudian diferentes sistemas pigmentantes y una segunda parte en la que se estudia la influencia del praseodimio en circonas estabilizadas con calcio, itrio y magnesio.

Los sistemas pigmentantes estudiados son el amarillo de Pr-ZrSiO_4 , el sistema Pr-ZrO_2 y el sistema $\text{Pr-(Ca-ZrO}_2)$.

El pigmento amarillo de Pr-ZrSiO_4 se estudia el mecanismo de síntesis de dicho pigmento mediante la utilización de métodos de síntesis no convencionales, haciendo énfasis en los procedimientos sol-gel.

En el sistema Pr-ZrO_2 y $\text{Pr-(Ca-ZrO}_2)$ se pretende optimizar el pigmento amarillo con dicha red huésped en función de los precursores, métodos y polimorfo de circona estabilizado.

El praseodimio no estabiliza a temperatura ambiente la circona cúbica/tetragonal.

La circona cúbica estabilizada con óxido de calcio y dopada con praseodimio presenta una coloración amarilla, en la que el praseodimio sustituyendo a un ion estructural: formación de una disolución sólida.

En la segunda parte de la tesis se estudia el efecto del praseodimio sobre la estabilización, reactividad y sinterizabilidad de circonas tetragonales y cúbicas estabilizadas en función del método de síntesis: cerámica, coloide, resina de citratos y gel polimérico.

En el sistema $\text{Pr-(Ca-ZrO}_2)$ se siguen dos tratamientos: estabilización-sinterización simultánea y estabilización-sinterización sucesiva. Los resultados indican que para obtener buenos densificados y un adecuado control composicional los mejores polvos son los del tipo citrato o coloide tratados por el procedimiento de estabilización – sinterización simultánea.

En función de lo comentado anteriormente se compararon diferentes sistemas estabilizantes (Ca, Y, Mg) cuando son tratados por el procedimiento simultáneo.

Por último, dichos materiales son caracterizados desde el punto de vista mecánico, microestructural y de propiedades eléctricas.

ABSTRACT

In the present work results obtained in study on several pigments and influence of praseodymium on stabilized zirconia (Ca-ZrO₂, Y-ZrO₂, Mg-ZrO₂) are discussed.

First of all, three systems have been studied like ceramic pigments: Pr-ZrSiO₄, Pr-ZrO₂, and Pr-Ca-ZrO₂.

The mechanism of formation in yellow ceramic pigment Pr-ZrSiO₄ has been obtained from non-conventional synthesis methods: application of sol-gel methods such as colloidal gel and polymeric gel. The characterization of samples by ATD-TG, IR, DRX, lattice parameters, optical microscopy, UV-V, colorimetric measurements and SEM are agree with an encapsulated pigment and the chromophore ion is Pr³⁺.

Two new yellow ceramic pigments, Pr-ZrO₂, and Pr-(Ca-ZrO₂), have been optimized attending to influence of precursors, synthesis methods and stabilized zirconia polymorph.

The praseodymium doesn't stabilize the cubic/tetragonal zirconia at room temperature.

In the Pr-(Ca-ZrO₂) system a yellow pigment associated to Pr-ZrO₂ (C) has been obtained in all samples. The praseodymium enters into the host lattice by substituting for one of the structural ions (solid solution).

Secondly, the effect of praseodymium on the stabilization, reactivity and sintering in tetragonal a cubic stabilized zirconia have been discussed according to different synthesis methods: ceramic, colloidal, citrates and polymeric gel.

Two processes have been studied in Pr-(Ca-ZrO₂): simultaneous sintering-stabilization and consecutive sintering-stabilization. The results have shown a good densification and a good compositional control in citrate resine and colloidal samples by consecutive sintering-stabilization process. From these results, three stabilizer systems (Ca, Y and Mg) are studied by simultaneous sintering-stabilization process.

Finally, mechanical, microstructural and electrical properties have been investigated in all samples.

El Dr. Guillermo Monrós Tomás y la Dra. M^a Angeles Tena Gómez, Profesores titulares de Química Inorgánica de la Universitat Jaume I de Castelló:

CERTIFICAN:

Que el trabajo descrito en la presente memoria: “Estudio de los sistemas Pr-ZrSiO₄ y Pr-ZrO₂”, ha sido realizado bajo su dirección por D. José Antonio Badenes March en la U.P. de Química Inorgànica i Orgànica de la Universitat Jaume I de Castelló. Por lo tanto,

AUTORIZA:

Su presentación para que sea defendida como tesis doctoral.

Y para que conste y surta los efectos oportunos se firma el presente documento en Castellón a 15 de Septiembre de 1.999.

Guillermo Monrós Tomàs

M^a Angeles Tena Gómez

Mi más sincero agradecimiento a:

Los doctores D. Guillermo Monrós Tomás y Dña. M^a Angeles Gomez Tena por su dedicación e interés en la dirección del presente trabajo que han permitido la realización del mismo.

Al doctor M. Llusar sin cuya colaboración no hubiera sido posible llevar a cabo esta tesis.

A todos los compañeros que están o han estado trabajando durante todo este tiempo en el Àrea de Química Inorgànica sin cuya ayuda este trabajo no sería una realidad.

A la familia que tanto se preocupa y cuida por el bienestar de uno, a todos los amigos de Onda que me comprenden, me animan y con los que tanto disfruto.

A toda el Àrea de Química Inorgànica y también a los compañeros del I.E.S. "Montsià" d'Amposta por su comprensión y ayuda, en especial al director Domènec Noguera por las facilidades que me ha dado para la conclusión del presente trabajo.

A todos, muchas gracias.

Als meus pares, a Vicent

als "abuelos"

A Pili.

ÍNDICE GENERAL

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 CONCEPTO DE PIGMENTO CERÁMICO	3
1.2 CIRCONA Y TRANSFORMACIÓN MARTENSÍTICA	9
1.3 SINTERIZACIÓN Y ENGROSAMIENTO DEL PARTICULADO DE UN MATERIAL POLICRISTALINO	21
1.4 PREPARACIÓN DE POLVOS FINOS: REACTIVIDAD Y SINTERIZABILIDAD	32
1.5 EL PRASEODIMIO	48
1.6 BIBLIOGRAFÍA.	50
2. OBJETIVOS	54
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	55
3.1 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.	56
3.2 SECADO Y DISGREGACIÓN DE LAS COMPOSICIONES PREPARADAS.	56
3.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS CRUDAS	59
3.4 TRATAMIENTOS TÉRMICOS, CONFORMADO Y SINTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS	60
3.5 CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS CALCINADOS Y DE LAS MUESTRAS SINTERIZADAS	61
3.6 ESMALTADO Y CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS ESMALTADAS.	67
3.7 MEDIDAS DE DENSIDAD.	68
3.8 MEDIDAS DE MICRODUREZA VICKERS (H _v).	69
3.9 MEDIDAS ELÉCTRICAS.	70
3.10 BIBLIOGRAFÍA.	73

4. SISTEMA Pr-ZrSiO₄.	74
4.1 INTRODUCCIÓN.	75
4.2 MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS	79
4.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS CRUDAS	83
4.4 TRATAMIENTOS TÉRMICOS.	86
4.5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	86
4.6 BIBLIOGRAFÍA.	108
5. SISTEMA Pr-ZrO₂.	110
5.1 INTRODUCCIÓN.	111
5.2 MÉTODOS DE SÍNTESIS.	113
5.3 TRATAMIENTO TÉRMICO.	113
5.4 RESULTADOS Y CARACTERIZACIÓN.	114
5.5 BIBLIOGRAFÍA.	118
6. SISTEMA Pr-(Ca-ZrO₂).	119
6.1 INTRODUCCIÓN.	120
6.2 SISTEMA PIGMENTANTE Pr-(Ca-ZrO ₂).	122
6.2.1 Introducción.	122
6.2.2 Métodos de preparación de las muestras.	123
6.2.3 Caracterización de las muestras crudas.	128
6.2.4 Tratamiento térmico de las muestras.	129
6.2.4. Resultados y discusión.	130
6.3 COMPARACIÓN DE LOS SISTEMAS PIGMENTANTES OBTENIDOS.	141
6.4 BIBLIOGRAFÍA.	145
7. EFECTO DEL PRASEODIMIO SOBRE Ca-ZrO₂.	146
7.1 TRATAMIENTO DE ESTABILIZACIÓN-SINTERIZACIÓN SUCESIVA.	149
7.1.1 Métodos de preparación de las muestras.	149
7.1.2 Caracterización de las muestras crudas.	150
7.1.3 Tratamiento térmico y sinterización de las muestras	154

7.1.4. Resultados y discusión.	154
7.2 TRATAMIENTO DE ESTABILIZACIÓN-SINTERIZACIÓN SIMULTÁNEA.	183
7.2.1 Introducción.	183
7.2.2 Métodos de preparación.	183
7.2.3 Caracterización de las muestras crudas.	186
7.2.4 Tratamiento térmico y sinterización de las muestras.	188
7.2.5. Resultados y discusión.	189
7.3 BIBLIOGRAFÍA.	205
8. EFECTO DEL PRASEODIMIO SOBRE Y-ZrO₂ (ESTABILIZACIÓN-SINTERIZACIÓN SIMULTÁNEA).	206
8.1 INTRODUCCIÓN.	207
8.2 MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS	209
8.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS CRUDAS.	210
8.4 TRATAMIENTO TÉRMICO Y SINTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS.	216
8.5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	216
8.6 BIBLIOGRAFÍA.	232
9. EFECTO DEL PRASEODIMIO SOBRE Mg-ZrO₂ (ESTABILIZACIÓN-SINTERIZACIÓN SIMULTÁNEA).	234
9.1 INTRODUCCIÓN.	235
9.2 MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS	238
9.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS CRUDAS.	239
9.4 TRATAMIENTO TÉRMICO Y SINTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS.	243
9.5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	244
9.6 BIBLIOGRAFÍA.	261
10. COMPARACIÓN DE RESULTADOS DEL PROCESADO DE ESTABILIZACIÓN-SINTERIZACIÓN SIMULTÁNEA.	263
11. CONCLUSIONES.	266

1. INTRODUCCIÓN.

1.1 CONCEPTO DE PIGMENTO CERÁMICO.

Un pigmento cerámico es una sustancia inorgánica que mezclada en proporciones en torno al 5% en peso con matrices vítreas, genera la coloración uniforme de las mismas para lo que debe reunir los siguientes requerimientos básicos:

1- Termoestable.

Es decir, tiene una estructura cristalina estable a elevadas temperaturas. Según su estabilidad, podemos distinguir entre pigmentos de baja temperatura y de alta temperatura. Los primeros son utilizables en decoración de vajillería doméstica en segunda o tercera cocción, revestimiento cerámico o incluso pavimento de gres. Los de elevada temperatura se utilizan para cerámica fina, loza, y porcelana así como en monococción, en decoración bajo cubierta.

2- Insoluble en la matriz vítrea.

El pigmento se añade a un esmalte cerámico de naturaleza básicamente vítrea y ha de mantener su entidad estructural en la cocción produciendo la coloración homogénea en la matriz.

3- No modificar las propiedades de la matriz.

El pigmento ha de ser un material con buenas propiedades físicas que no modifiquen las características de resistencia mecánica a la abrasión, al agrietamiento y a los agentes atmosféricos, así como al ataque a ácidos y bases de la matriz.

Desde el punto de vista estructural un pigmento cerámico está integrado por una red cristalina huésped donde se integra el componente pigmentante o cromóforo (normalmente un catión de transición) y los posibles componentes modificadores que confieren o reafirman las propiedades pigmentantes tales como el rendimiento del color o la tonalidad.

Los sistemas cromóforos pueden ser simples o compuestos. Los simples, son los iones de los elementos de transición que introducidos como óxidos en la composición de un vidrio o un esmalte pueden colorearlo. Los sistemas compuestos, en cambio, presentan estos iones colorantes integrados en una estructura cristalina como granate, espinela, circón, piroxeno.

1.1.1 CLASIFICACIÓN DE LOS PIGMENTOS CERÁMICOS.

Una primera clasificación de los pigmentos cerámicos está basada en el color que estos materiales rinden, que podríamos resumir en la Figura 1.1. Estos criterios de clasificación no parecen adecuados desde el punto de vista básicamente químico o estructural de los pigmentos, a partir de los que es necesario plantear unos criterios de clasificación más adecuados.

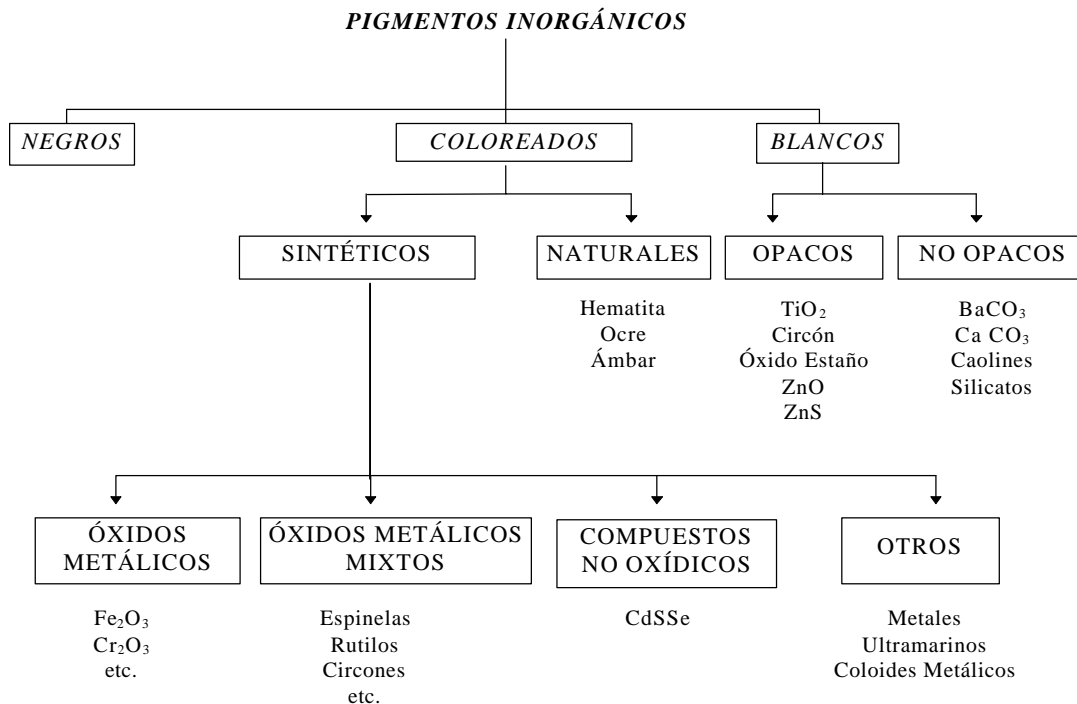


Figura 1.1. Clasificación de pigmentos cerámicos según el color.

W.D.J. Evans en 1968, ofreció una clasificación sistemática de los pigmentos basada en la estructura cristalina, de manera similar al esquema de la Figura 1.1. Por la forma física de cómo se produce la coloración en el esmalte, podemos dividirlos en colores solubles y colores insolubles; los solubles se producen por iones de elementos de transición y dan esmaltes coloreados transparentes, en los que influye el propio color del soporte cerámico. Los insolubles se obtienen mediante compuestos que presenten una gran inercia a la disolución en el esmalte quedando en suspensión dispersada en éste. Estos colores insolubles se dividen según Evans, en colores producidos por metales, por compuestos no óxidos y por óxidos, tal y como se presenta en la Figura 1.2.

La coloración por metales se da por su estado coloidal en el esmalte o en el vidrio. Cuando el tamaño de partícula de estos coloides es del orden de la longitud de onda de la luz incidente, hay difusión y transmisión, y según el tamaño, dispersan unas radiaciones y dejan pasar otras. Un caso concreto lo tenemos en el cobre coloidal; si las partículas de éste

1.-INTRODUCCIÓN.

son muy pequeñas, el color es amarillo; con partículas de un tamaño medio, el color es rojo y a medida que aumenta el tamaño de las partículas resulta más oscuro.

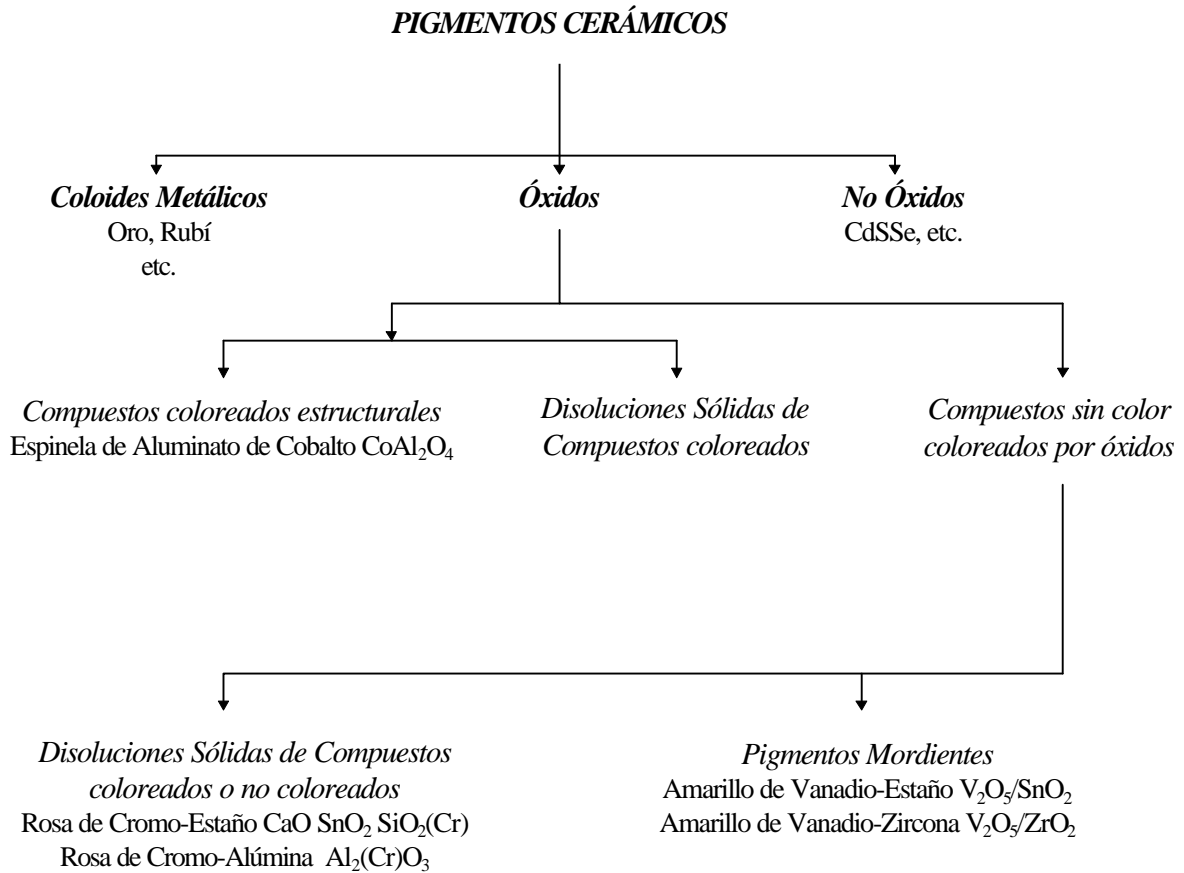


Figura 1.2. Clasificación de pigmentos cerámicos de Evans.

De los pigmentos no óxidos podemos decir que se utilizan más en vidrio que en cerámica. En el vidrio se utilizan los sulfuros de antimonio (rojo), de molibdeno (verdes), de hierro (marrón), de telurio (púrpura), de fósforo (rojo), de carbono (ámbar) etc. También el sulfuro de cadmio y la disolución sólida CdS-CdSe. Estos últimos también se utilizan en cerámica en esmaltes apropiados para ellos, y pueden mezclarse en todas las proporciones para dar una gama de colores desde el amarillo hasta el rojo y granate, según la proporción de selenio.

La mayor parte de los pigmentos óxidos se presentan en forma de cristales de silicatos, espinelas, granates, rutilos, etc. Una clasificación racional de estos materiales se hizo necesaria por los requerimientos de la Toxic Substances Control Act, ley americana 94-469, que incluye todas las sustancias químicas, sean tóxicas o no, que son manufacturadas, importadas o procesadas en USA. El problema básico era como nombrar, para identificar los productos de la industria de pigmentos cerámicos, con el fin de cumplir las exigencias del inventario de la TSCA. Por eso, en septiembre de 1.977, representantes de los productores americanos de pigmentos cerámicos, reunidos bajo los auspicios de la Dry Colors Manufactures Ass., un grupo de trabajo denominado Metal Oxide and Ceramic

1.-INTRODUCCIÓN.

Colors Subcommittee of DMCA Ecology Committee, se reunieron para desarrollar una terminología uniforme. La clasificación resultante, conocida como la clasificación DCMA, se presenta en la Figura 1.3 y su criterio de clasificación es químico-estructural.

Número DCMA	Nombre y estructura cristalina
1-01-4	<i>I. Badeleyita</i> badeleyita amarilla de circonio-vanadio, (Zr,V)O ₂
2-02-1	<i>II. Borato</i> Borato púrpura de cobalto-magnesio, (Co,Mg) ₂ B ₂ O ₅
3-03-5	<i>III. Corindón-Hematita</i> corindón rosa de cromo-alúmina, (Al,Cr) ₂ O ₃
3-04-5	corindón rosa de manganeso-alúmina, (Al,Mn) ₂ O ₃
3-05-3	hematita verde oscura de cromo
3-06-7	hematita marrón de hierro
4-07-3	<i>IV. Granate</i> granate verde victoria, Ca ₃ Cr ₂ (SiO ₄) ₃
5-08-2	<i>V. Olivino</i> olivino azul de silicato de cobalto, Co ₂ SiO ₄
5-45-3	olivino verde de silicato de níquel, Ni ₂ SiO ₄
6-09-8	<i>VI. Periclasa</i> periclasa gris de cobalto-níquel, (Co,Ni)O
7-10-2	<i>VII. Fenacita</i> fenacita azul de silicato de cobalto-cinc, (Co,Zn) ₂ SiO ₄
8-11-1	<i>VIII. Fosfato</i> fosfato violeta de cobalto, Co ₃ (PO ₄) ₂
8-12-1	fosfato violeta de cobalto-litio, LiCoPO ₄
9-13-4	<i>IX. Priderita</i> priderita amarillo-verdosa, Ba ₃ Ni ₂ Ti ₁₇ O ₃₉
10-14-4	<i>X. Pirocloro</i> pirocloro amarillo de antimonio de plomo, Pb ₂ Sb ₂ O ₇
11-15-4	<i>XI. Rutilo-Casiterita</i> rutilo amarillo de níquel, titanio y antimonio, (Ni,Ti,Sb)O ₂
11-16-4	rutilo amarillo de níquel, titanio y niobio, (Ni,Ti,Nb)O ₂
11-17-6	rutilo ante de titanio, cromo y antimonio, (Ti,Cr,Sb)O ₂
11-18-6	rutilo ante de titanio, cromo y niobio, (Ti,Cr,Nb)O ₂
11-19-6	rutilo ante de titanio, cromo y wolframio, (Ti,Cr,W)O ₂
11-20-6	rutilo ante de titanio, manganeso y antimonio, (Ti,Mn,Sb)O ₂
11-21-8	rutilo gris de titanio, vanadio y antimonio, (Ti,V,Sb)O ₂
11-22-4	casiterita amarilla de estaño-vanadio, (Sn,V)O ₂
11-23-4	casiterita roja de cromo-estaño, (Sn,Cr)O ₂
11-24-8	casiterita gris de estaño-antimonio, (Sn,Sb)O ₂
11-46-7	rutilo marrón de Ti-Sb-Cr-Mn, (Ti,Sb,Cr,Mn)O ₂
11-47-7	rutilo marrón de titanio, niobio y manganeso, (Ti,Nb,Mn)O ₂
12-25-5	<i>XII. Esfena</i> esfena carmín de estaño-cromo CaSnSiO ₅ :Cr ₂ O ₃
13-26-2	<i>XIII. Espinela</i> espinela azul de aluminato de cobalto, CoAl ₂ O ₄
13-27-2	espinela gris-azul de estannato de cobalto, Co ₂ SnO ₄
13-28-2	espinela azul de aluminato de cobalto y cinc, (Co,Zn)Al ₂ O ₄
13-29-2	espinela verde-azul de cromo.aluminato de cobalto, Co(Al,Cr) ₂ O ₄
13-30-3	espinela verde de cromato de cobalto, CoCr ₂ O ₄
13-31-3	espinela verde de titanato de cobalto, Co ₂ TiO ₄
13-32-5	espinela rosa de cromo de cromo-aluminato de cinc, Zn(Al,Cr) ₂ O ₄
13-33-7	espinela marrón de hierro-cromo, Fe(Fe,Cr) ₂ O ₄
13-34-7	espinela marrón de titanato de hierro, Fe ₂ TiO ₄
13-35-7	espinela marrón de ferrita de níquel, NiFe ₂ O ₄
13-36-7	espinela marrón de ferrita de cinc, (Zn,Fe)Fe ₂ O ₄
13-37-7	espinela marrón de cromita de cinc-hierro, (Zn,Fe)(Fe,Cr) ₂ O ₄
13-38-9	espinela negra de cromita de cobre, CuCr ₂ O ₄
13-39-9	espinela negra de hierro-cobalto, (Fe,Co)Fe ₂ O ₄
13-40-9	espinela negra de cromita de cobalto-hierro, (Fe,Co)(Fe,Cr) ₂ O ₄
13-41-9	espinela negra de ferrite de manganeso, (Fe,Mn)(Fe,Mn) ₂ O ₄
13-48-7	espinela marrón de manganeso, hierro y cromo, (Fe,Mn)(Fe,Mn,Cr) ₂ O ₄
13-49-2	espinela azul de aluminio, estaño y cobalto, (Sn,Co)(Al,Co) ₂ O ₄
13-50-9	espinela negra de níquel, hierro y cromo, (Ni,Fe)(Fe,Cr) ₂ O ₄
13-51-7	espinela marrón de cinc, cromo y manganeso, (Zn,Mn)(Mn,Cr) ₂ O ₄
14-42-2	<i>XIV. Circón</i> circón azul de circonio-vanadio, (Zr,V)SiO ₄
14-43-4	circón amarillo de praseodimio-circonio (Zr,Pr)SiO ₄
14-44-5	circón rosa de hierro-circonio, (Zr,Fe)SiO ₄

Figura 1.3. Clasificación estructural de pigmentos cerámicos de la DCMA.

1.1.2 NATURALEZA QUÍMICA DE LOS PIGMENTOS CERÁMICOS.

Para el desarrollo e investigación de los pigmentos cerámicos son posibles dos aproximaciones: descubrir nuevos sistemas pigmentantes o desarrollar la gama de colores en los sistemas ya existentes.

La primera opción innovativa no parece una línea muy rentable para seguir una línea de investigación sistemática. La historia muestra que la introducción de nuevos pigmentos no ha sido nunca ni regular ni frecuente. A lo largo de los últimos años, el descubrimiento de nuevos sistemas ha sido más frecuente, aunque la frecuencia del descubrimiento de nuevos pigmentos es muy baja, probablemente uno cada veinte años, lo que no es una buena base dentro del contexto económico en que se mueve la investigación actual. En todo caso, la investigación en pigmentos no sólo depende de la investigación en cerámica, sino también de la hecha en otros campos de investigación; per ejemplo, el amarillo de praseodimio-circón nunca se hubiera obtenido sin la investigación previa en tierras raras, que permite obtener el óxido de praseodimio con niveles de rentabilidad. En el mismo caso se encuentra el pigmento a base de sulfoseleniuro de cadmio que fue diseñado para pinturas y plásticos industriales y no fue utilizado en cerámica hasta mucho tiempo después.

En 1948, C.A. Seabright patentó la formulación del vanadio en circón, este pigmento abrió el campo en la investigación de nuevos pigmentos basados en la estructura del circón (ver Figura 1.1); en los años cincuenta se desarrolla el amarillo de praseodimio-circón, en los años sesenta el coral de hierro-circón, y en los setenta el sulfoseleniuro de cadmio-circón.

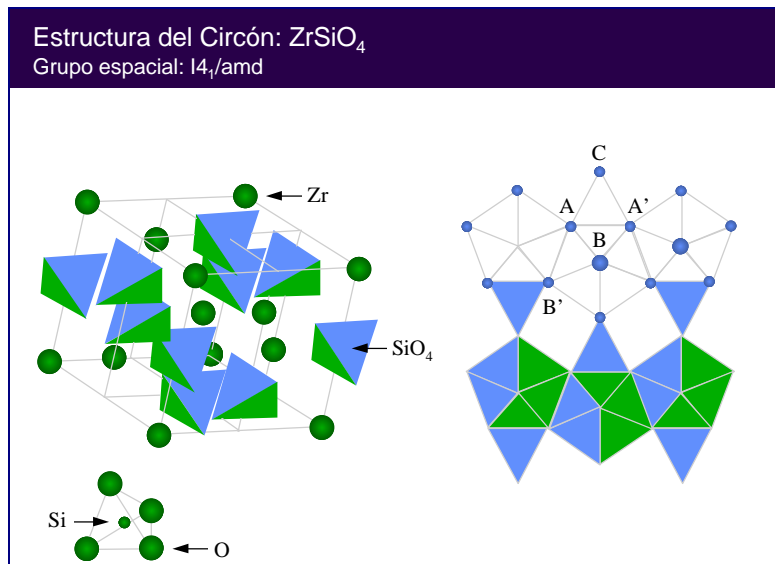


Figura 1.1. Representación esquemática de la estructura del circón.

Aunque muchas investigaciones han intentado dilucidar el mecanismo de formación de estos pigmentos, como las de Eppler, Demiray, Hummel, Bystrikov, Matkovich,

1.-INTRODUCCIÓN.

Colbett, Both, Peel entre otros, en este momento no se tiene un conocimiento claro del desarrollo exacto de las reacciones que tienen lugar en el caso de los pigmentos del circón.

De acuerdo con el nivel adquirido en las investigaciones actuales, los pigmentos se pueden dividir en cuatro grupos:

(a) *Pigmentos estructurales*; en ellos el agente cromóforo está integrado en la propia estructura, que es estable frente a los vidriados; los pigmentos basados en la red granate como el verde victoria de uvarovita espinela de cobalto-aluminio o el silicato de cobalto con red de willemite serían ejemplos de estos pigmentos.

(b) *Disoluciones sólidas de un cromóforo en una red huésped*; en este caso el ion (usualmente de metales de transición) se incorpora en la red substituyendo alguno de los cationes formadores de la red cristalina; es el caso del azul de vanadio-circón, el amarillo de praseodimio-circón, y el rosa de cromo-estaño en la esfena.

(c) *Pigmentos de oclusión o encapsulados*; en este caso los cristales de la sustancia cromófora están encapsulados dentro de un cristal de la red huésped. Son ejemplos las combinaciones de circón-sulfoseleniuro de cadmio (rojo), coral de hierro-circón y circón-oro (coloidal) (violeta).

(d) *Pigmentos mordientes*, en los que el cromóforo está incorporado superficialmente en la estructura receptora; por ejemplo, es el caso del pigmento amarillo de circonita-vanadio.

En realidad, estos mecanismos químicos sobre la naturaleza de los pigmentos no están del todo claros y hay serias controversias en muchos casos acerca de la naturaleza del pigmento.

En este sentido, muchos pigmentos considerados hasta ahora como del tipo *b* o *d*, presentan graves problemas de estabilidad de la tonalidad porque varía su poder pigmentante, problemas de estabilidad térmica (que imposibilita el uso con esmaltes de alta temperatura o bajo cubierta), así como problemas debido a la formación de oclusiones de desgasificación (pinchado o pin-hole) o por descomposición o volatilización del pigmento en el seno de la matriz; es el caso, entre otros, del coral obtenido por vías tradicionales, del verde de cromo o del azul de cobalto, etc.

La razón de estos tipos de problemas parece ser debida en realidad, al hecho de que los pigmentos son de tipo encapsulado, y el grado de encapsulamiento depende mucho de la vía de síntesis utilizada para obtener el pigmento, así por ejemplo en el caso del sulfoseleniuro de cadmio-circón, la utilización de la vía tradicional sólo permite atrapar un 1 o un 2% de cadmio en la red del circón por lo que el pigmento es inestable y con coloraciones que aunque rojas, no producen el color rojo característico asociado a los pigmentos de cadmio. Para conseguir efectividades de encapsulamiento adecuadas, es necesario utilizar vías de síntesis alternativas como las sol-gel.

Uno de los grupos de pigmentos considerados encapsulados son los basados en la red de la circonita. En el campo de los pigmentos cerámicos la circonita se utiliza para la preparación de los pigmentos del circón y a su vez es la estructura base para el desarrollo del pigmento amarillo de circonita-vanadio (V-ZrO₂ DCMA 1-01-4), único pigmento de circonita considerado a nivel comercial. Este pigmento ha sido objeto de estudio de numerosos autores^{1,2,3}, sin embargo, el mecanismo de formación del mismo no está todavía

1.-INTRODUCCIÓN.

clarificado. Así Both y Peel¹ piensan que el color amarillo es debido a una película coloidal monomolecular de V₂O₅ sobre el cristal de ZrO₂. Cherepanov³ evidencia el importante papel que la transformación ZrO₂ (m)→ZrO₂(t) juega en la formación del pigmento amarillo. Este hecho explicaría la necesidad de utilizar altas temperaturas para obtener el pigmento, ya que dicha transformación tiene lugar sólo a partir de 1.170 °C y por tanto el pigmento no puede obtenerse a temperaturas inferiores. Estudios más recientes mantienen la controversia en relación al pigmento en cuestión. Así G. Monrós⁴ considera que el vanadio estaría encapsulado por las partículas de circona monoclinica, otros⁵ atribuyen la coloración amarilla a la entrada de V⁺⁴ en disolución sólida en la red de la circona monoclinica o a la presencia de V₂O₅ en las capas externas de los granos de circona con parte del vanadio (V⁺⁴) sustituyendo al circonio en la red de la circona⁶.

1.2 CIRCONA Y TRANSFORMACIÓN MARTENSÍTICA.

1.2.1 LA RED DE LA CIRCONA.

Al igual que otros óxidos metálicos MO₂, el óxido de circonio presenta polimorfismo cristalino. Este polimorfismo tiene algunos puntos de interés⁷ que comentamos brevemente a continuación. La forma normal a temperatura ambiente, el mineral natural baddeleyita (monoclinico), se transforma entre 950 y 1.200 °C en tetragonal y entre 2.500 y 2.600 °C en cúbica con estructura fluorita (ver Figura 1.1). La transición de la forma monoclinica a tetragonal tiene interés práctico al limitar el uso de la baddeleyita como material refractario, ya que el paso repetido por esta región de temperaturas produce su agrietamiento y desintegración. Para evitar esta desintegración se estabiliza la circona tetragonal mediante la obtención de disoluciones sólidas con iones alcalinotérreos (CaO, MgO sobre todo), de transición (Y₂O₃, TiO₂...) o de transición interna (CeO₂...).

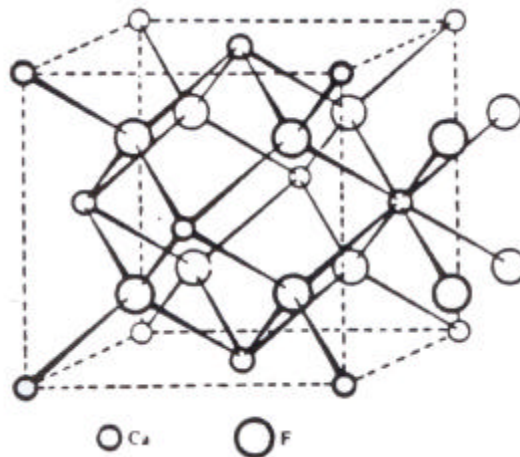


Figura 1.1 Estructura de la fluorita.

La forma tetragonal no se mantiene al enfriar rápidamente a temperatura ambiente, pero puede existir circona tetragonal a esa temperatura si se prepara por precipitación en

1.-INTRODUCCIÓN.

disolución acuosa o calcinando sales a baja temperatura. Al parecer, se estabiliza por la mayor energía superficial, que proviene del menor tamaño de las partículas que no deben exceder los 300 Å. La forma tetragonal tiene una estructura de fluorita distorsionada. En vez de 8 O a 2,20 Å (distancia del Zr⁺⁴ a ocho vecinos O⁻² equidistantes en la forma cúbica a alta temperatura), hay dos conjuntos de O⁻² (a 2,065 y 2,455 Å respectivamente), formando grupos tetraédricos achatados y alargados (disposición cúbica distorsionada semejante a la de ZrSiO₄). En la forma monoclinica, Figura 1.2, el Zr⁺⁴ está 7-coordinado y números iguales de O⁻² están 3 y 4 coordinados. Los iones 3-coordinados (O_I) tienen una disposición prácticamente coplanaria con 3 vecinos Zr (Zr-O, 0,27 Å), los ángulos de enlace son de 140°, 109° y 143° respectivamente. Los restantes oxígenos (O_{II}) tienen 4 vecinos tetraédricos a una distancia media de 2,21 Å, tres de los ángulos de enlace tienen valores entre 100-108°, y el cuarto 134°, el vecino más próximo inmediato O⁻² está a una distancia de 3,58 Å, por lo que el grupo de coordinación 7 está bien definido.

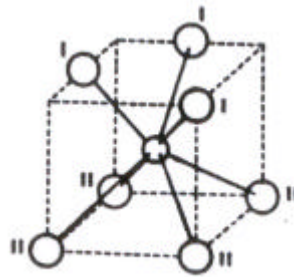


Figura 1.2 Estructura de la circona monoclinica.

En la Figura 1.3 se muestra la proyección de las disposiciones atómicas de las tres formas polimórficas de la circona⁸.

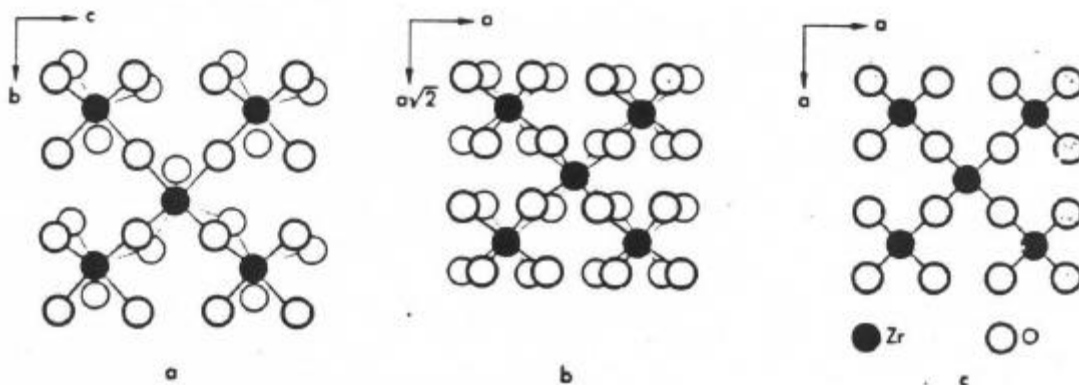


Figura 1.3 Disposición atómica en las formas polimórficas de la ZrO₂: a) monoclinica, b) tetragonal y c) cúbica.

1.2.2 ESTABILIZACIÓN DE CIRCONA METAESTABLE.

El óxido de circonio o circona, ZrO₂, presenta, como se ha descrito anteriormente, un acusado polimorfismo cuyo intervalo de estabilidad térmica presenta discrepancias en la literatura^{9,10}; según Heuer y col.¹⁰ el intervalo de estabilidad de cada polimorfo es:

T. Ambiente	1.170 °C	2.370 °C	Fusión 2.680 °C
monoclínica (m)	tetragonal (t)		cúbica (c)
(P2 ₁ /C)	(P4 ₂ /nmc)		(Fm3m)

La existencia de estas tres fases polimórficas está bien establecida, no así los intervalos en los que estas fases se consideran estables o metaestables, es por ello que Ruh y Rocket¹¹ proponen en 1.970 el diagrama de fase representado en la Figura 1.1.

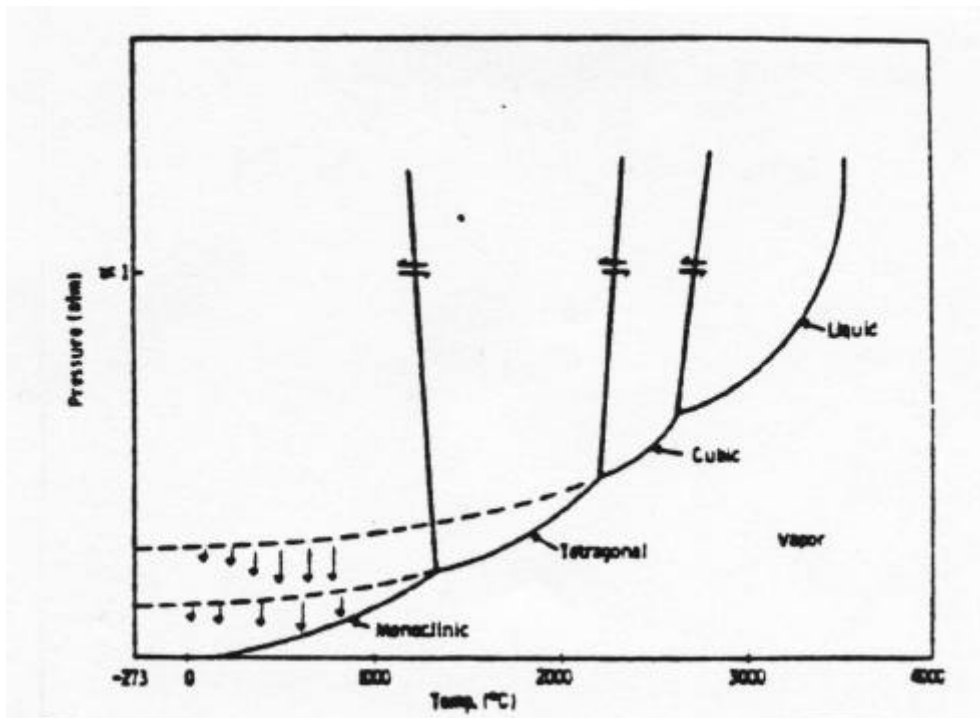


Figura 1.1 Diagrama de fase propuesto para el sistema ZrO₂ (las líneas continuas indican fronteras entre fases estables y las líneas a trazos entre las fases metaestables).

La existencia de circona cúbica no aleada con las otras formas fue observada por Smith y Cline¹² utilizando el análisis de difracción de rayos X de alta temperatura. Aunque

1.-INTRODUCCIÓN.

la fase cúbica está bien documentada, la estequiometría de la circona a alta temperatura en condiciones reductoras ha sido cuestionada por autores como Weber¹³. Trabajos posteriores de Boganov y col¹⁴, confirmaron los estudios de Smith y Cline. El estudio a alta temperatura indica una transformación $ZrO_2(t) \rightarrow ZrO_2(c)$ completa y reversible a 2.300 °C.

Al mismo tiempo la existencia de formas metaestables de circona tetragonal y cúbica han sido estudiadas por numerosos autores. Mazdiyasi y col.¹⁵ presentan un trabajo significativo en 1.966 en el que se establece la secuencia de transición de fases como sigue: metaestable cúbica, metaestable tetragonal y monoclinica estable. Boganov y col. muestran que los parámetros de red de las formas metaestables, corregidas adecuadamente en función de la temperatura, están de acuerdo con los de las formas estables a alta temperatura.

Para estabilizar las formas metaestables en un intervalo más amplio de temperaturas que el indicado por Mazdiyasi, es necesario, como se ha comentado en el apartado 1.2.1, operar dopando la circona con óxidos alcalinotérreos, de transición o de transición interna.

En la literatura se suelen considerar a grandes rasgos dos grandes grupos de circonas estabilizadas por el método de prensado-sinterización: circona metaestable precipitada y circona metaestable dispersada en una matriz.

1.2.2.1 Circona Metaestable precipitada.

La circona metaestable precipitada es circona estabilizada por precipitación mediante técnicas de "quenching" de circonas dopadas. La fase estabilizada depende de la concentración de dopante y del tratamiento térmico del material. Se pueden distinguir tres tipos de circonas dopadas:

1. CTE (Circona Totalmente Estabilizada, en inglés FSZ).

Es un material de ZrO_2 totalmente estabilizada en la fase cúbica, obtenido con adiciones elevadas de estabilizante. Ha sido ampliamente investigado debido a su uso extensivo en joyería (especialmente el sistema ZrO_2 - Y_2O_3), permitiendo obtener monocristales de gran tamaño y perfección cristalina. Estos materiales también encuentran aplicación como sensores de oxígeno, células combustible y producción de hidrógeno, debido a su alta conductividad iónica.

2. CPE (Circona Parcialmente Estabilizada, en inglés PSZ).

La circona parcialmente estabilizada se obtiene con concentraciones menores de dopante por sinterización en la zona (cúbica+tetragonal) del diagrama de fases correspondiente y templado a temperatura ambiente. Consta principalmente de una matriz cúbica con partículas tetragonales precipitadas, coherentes con la matriz. Este tipo de materiales se utilizan ampliamente por sus propiedades mecánicas estructurales.

3. CTP (Circona tetragonal policristalina, en inglés TZP).

Es un material obtenido con concentraciones pequeñas de dopante, monofásico policristalino de grano muy pequeño ($\leq 1\mu\text{m}$) de circona tetragonal.

MORFOLOGÍA DE LOS PRECIPITADOS TETRAGONALES.

La morfología de las partículas tetragonales depende del óxido estabilizante. En el PSZ dopado con CaO (Ca-PSZ), los precipitados tienen forma de cubos irregulares, con los ejes $\langle 001 \rangle$ tetragonales paralelos a los ejes $\langle 001 \rangle$ de la matriz cúbica; los planos de macla son del tipo $\{101\}$. En el Mg-PSZ, los precipitados son elipsoides, también con sus ejes ξ^p paralelos a los ejes $\langle 001 \rangle$ cúbicos; los planos de macla son del tipo $\{001\}$. El Y-PSZ muestra una morfología totalmente diferente a los anteriores compuestos. Los precipitados, en forma de discos, tienen sus ejes ξ^p paralelos a los ejes $\langle 001 \rangle$ cúbicos; precipitados con ejes ξ^p perpendiculares se agrupan alternativamente, con planos de macla del tipo $\{110\}$, formando colonias a lo largo de las direcciones $\langle 110 \rangle$ de la matriz, que a su vez se unen entre sí formando fibras de varias micras de longitud en direcciones $\langle 001 \rangle$ cúbicas^{16,17}.

La diferencia en las morfologías de los tres sistemas PSZ puede ser debida a la diferencia en la orientación de los planos de macla en los primeros estados de la precipitación¹⁸. La aplicación de la teoría general de Khatchaturyan¹⁹ no permite predecir la forma de los precipitados (exceptuando el caso de Mg-PSZ), debido principalmente al hecho de desconocer las energías de intercara¹⁸.

1.2.2.2 Circona metaestable dispersada en una matriz.

La circona metaestable se obtiene en estos casos por dispersión de la misma en el seno de una matriz o bien cerámica (materiales compuestos cerámicos) o bien en el seno de una matriz vítrea (materiales compuestos vítreos).

1.- Materiales compuestos cerámicos.

Estos materiales se denominan en general como materiales compuestos de ZrO₂ dispersa (en inglés ZDC), y en particular con el nombre de la matriz. La matriz cristalina más utilizada es la alúmina (en inglés ZTA: zirconia-toughened alumina) y para su obtención se parte unas veces de polvos cerámicos homogeneizados por molturación y otras de mezclas de geles pero siempre calcinadas bajo presión a temperaturas del orden de los 1.500 °C, usualmente siempre se obtienen dispersiones de ZrO₂(m) junto con ZrO₂(t).

Heuer y col.¹⁰ realizan un estudio y caracterización de distintos materiales compuestos de ZrO₂-Al₂O₃ con volúmenes crecientes de circona dispersada en la matriz

1.-INTRODUCCIÓN.

alumínica observando una correlación microestructura-temperatura de transformación (t→m) que podemos resumir en:

(1) la microestructura obtenida presenta ZrO₂(t) intergranular o intragranular dependiendo de las condiciones de fabricación. Aunque los resultados no sean generalizables los polvos sol-gel producen ZrO₂(t) intragranular y los cerámicos intergranulares.

(2) las partículas intergranulares presentan una tendencia más acusada a la transformación en ZrO₂(m) que las intragranulares en dos sentidos:

i) las intergranulares presentan un tamaño crítico (medido por evaluación del área proyectada por la partícula mediante microscopía electrónica de alto voltaje HVME) claramente definido (en torno a los 0,6 μm a temperatura ambiente) y que disminuye al bajar la temperatura (a 170 K es del orden de 0,2 μm).

ii) las partículas intragranulares presentan una mayor estabilidad de modo que hay ZrO₂(t) de tamaño grande (1 μm) aunque el histograma de distribución granulométrica indique una proporción mayor de ZrO₂(t) de tamaño pequeño. Al disminuir la temperatura, estas partículas intragranulares se transforman parcialmente en monoclinica de diferentes tamaños de partícula, pero una nueva calcinación del material a la temperatura de sinterización original, con periodo de retención a la temperatura máxima más dilatado, promueve de nuevo la formación de ZrO₂(t) con una proporción t:m mayor que antes, incluso a temperaturas del orden de 20 K.

2. Materiales compuestos en una matriz vítrea.

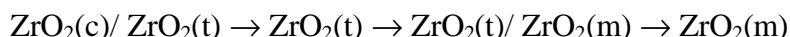
La circona está siendo utilizada ampliamente en el campo de los vidrios como agente nucleante para fabricar materiales vitrocerámicos²⁰ y en estos se ha detectado la precipitación de ZrO₂(t) durante la cristalización aunque sea en pequeñas cantidades. En general fundir vidrios con elevados contenidos de ZrO₂ es muy difícil por las altas temperaturas requeridas por lo que Nogami y Tomozawa²¹ proponen la obtención de vitrocerámicos con elevados contenidos de circona mediante métodos sol-gel que permite obtenerlos sin la utilización de altas temperaturas.

Estos materiales compuestos se fabrican por métodos gel polimérico, hidrolizando una mezcla de alcóxidos en disolución alcohólica con adiciones de agua muy pequeñas y gelificando por evaporación a temperatura ambiente del dispersante con el fin de obtener pequeños materiales monolíticos después del tratamiento térmico que desarrolle la cristalización de la ZrO₂(t) en el seno del vidrio.

Dependiendo de la temperatura y de la curva térmica en la calcinación y de las condiciones de preparación del gel seco (proporción de agua, pH, temperatura, velocidad de secado ... etc) se obtienen materiales con proporciones ZrO₂(t)/ZrO₂(m) distintas. De una forma general esta proporción disminuye con el aumento de la temperatura máxima de calcinación.

La matriz amorfa en la que usualmente se han desarrollado estos materiales compuestos^{21,22} es la ZrO₂-Al₂O₃ y en ellas según Nagarajan y Rao²² se estabilizan, con el

aumento de la temperatura de cristalización a la que se somete el gel, los polimorfos de la circonita según el siguiente orden:



Debemos indicar que el polimorfo cúbico no puede ser identificado por difracción de rayos X pero sí por espectroscopia infrarroja (con tres pequeñas bandas que aparecen a 350, 480 y 620 cm^{-1}), en cambio Nogami²¹ y Debsikdar²³ no identifican en estos materiales compuestos la circonita cúbica.

La estabilidad de las fases cristalinas metaestables en el seno de la matriz amorfa depende de dos factores:

i) el tamaño de las partículas precipitadas.

Este efecto es común a los materiales compuestos cerámicos y en las circonas estabilizadas por dopado y la razón es la misma para todos los casos: el aumento de estabilidad de pequeños cristales de estructuras abiertas de alta simetría debido al factor entropía.

ii) la composición de la matriz amorfa.

Nagarajan postula que la presencia de SiO₂ en la matriz tiene un doble efecto; en primer lugar inhibe la formación de la fase cúbica en favor de la fase tetragonal, esto puede ser debido en parte a la energía interfacial, que debe ser baja para las interfases ZrO₂(t)-SiO₂, y también a los microcristales de sílice adosados a la partícula de circonita precipitada que presentarían baja simetría favoreciendo en la circonita una simetría similar (isoestructural). En segundo lugar, la sílice parece inhibir la transformación ZrO₂(t) → ZrO₂(m), lo que se debe fundamentalmente al efecto que posteriormente será discutido, y que es común en los materiales compuestos cerámicos: el aumento de volumen y las tensiones que acompañan a dicha transformación están fuertemente impedidos en el seno de un retículo covalente muy rígido como puede ser el vidrio de sílice. Esto explicaría la existencia de un tamaño crítico de partícula para la transformación t→m; en efecto, al aumentar el tamaño de partícula, la tensión causada por el aumento de volumen en la transformación, llega un momento que es suficiente para romper el retículo silíceo de la matriz que comprime a la partícula. Sin embargo, es muy posible que la causa de este efecto tenga además una componente puramente química basada en la formación en la superficie de la partícula precipitada en el seno de la matriz de una fina capa de circonato ZrSiO₄ que inhibe la transformación. Nagarajan encuentra que la composición molar más favorable para la estabilización de la ZrO₂ es la ZrO₂/SiO₂ = 25/75 persistiendo la ZrO₂(t) hasta los 1.773 K.

En estos materiales compuestos parece ser, según Nagarajan, que durante el proceso de gelificación y posterior secado (utiliza nitrato de circonilo y TEOS como precursores) se genera una fase semicontinua de carácter covalente en la que probablemente la coprecipitación de la circonita metaestable se produce de forma estadística en el seno de esta fase amorfa. En la calefacción inicial el Zr (IV) y el oxígeno emigran para integrar partículas de ZrO₂ como una hetero-fase produciéndose muchas partículas pequeñas y de distribución granulométrica muy homogénea como corresponde a un proceso de nucleación de tipo homogéneo. En estos materiales compuestos, junto a la estabilización de

1.-INTRODUCCIÓN.

la ZrO₂(t) también se observa la precipitación de cristobalita metaestable a partir de 1.000 °C independientemente de la cantidad de ZrO₂ en la composición inicial.

1.2.3 LA TRANSFORMACIÓN ZrO₂(t)→ZrO₂(m) Y LA RESISTENCIA A LA FRACTURA DE LAS CIRCONAS ESTABILIZADAS.

La transformación ZrO₂(t) → ZrO₂(m) es un tipo especial de transformación de fase denominada transformación martensítica cuyo nombre hace referencia a la martensita, nombre original de un material duro que se obtenía en el enfriamiento rápido (quenching) de aceros a partir de la austenita, una disolución sólida de C en γ -Fe de celda unidad centrada en las caras. La austenita es inestable por debajo de 723 °C y puede, bajo condiciones de equilibrio, descomponerse en una mezcla de α -Fe y cementita, Fe₃C. Al someter a quenching la austenita, la reacción anterior de descomposición en un eutectoide se suprime y, en su lugar, la austenita sobreenfriada se transforma en un fase metaestable tetragonal llamada martensita.

La transformación austenita→martensita se ilustra en la Figura 1.1. Parte de un cristal de austenita, γ -Fe, cambia de forma por un proceso de cizalla transformándose en la estructura de martensita. La transformación martensítica tiene las siguientes características:

a) la transformación se desarrolla por un mecanismo que genera placas de martensita dentro del cristal de austenita original. El tamaño de estas placas es lo suficientemente grande como para poder ser observadas al microscopio óptico.

b) las dos fases tienen la misma composición y sus estructuras están íntimamente relacionadas. Sólo son necesarios pequeños cambios atómicos, a menudo menos de una longitud de enlace, para el desarrollo de la transformación que no precisa por tanto de fenómenos de difusión.

c) ya que no hay procesos de difusión en la transformación, la velocidad es muy alta. En sólo 10⁻⁴ s se produce la transformación de un cristal y la rápida distorsión mecánica de las zonas en transformación genera ondas elásticas en el sólido, que pueden ser oídos como “clics” mediante un colector acústico.

d) las velocidades de transformación no dependen de la temperatura; se trata de un proceso a térmico, pero en cambio pueden ser afectadas por la aplicación de tensiones o presiones.

e) al contrario que otras transformaciones de fase, la martensítica, no se completa a una temperatura dada teniendo lugar en un amplio intervalo de temperatura. En el enfriamiento, la transformación comienza a producirse a partir de una temperatura M_s y la extensión de la transformación depende del grado de enfriamiento por debajo de M_s. A cierta temperatura (M_f) por debajo de M_s la transformación se completa, el grado de transformación en este intervalo de temperaturas entre M_f y M_s, puede aumentarse aplicando tensiones de cizalla al cristal.

f) la transformación inversa, martensita→austenita puede llevarse a cabo por calcinación de la martensita pero la temperatura es superior a M_s. La transformación tiene una histéresis amplia que puede ser de varios cientos de grados.

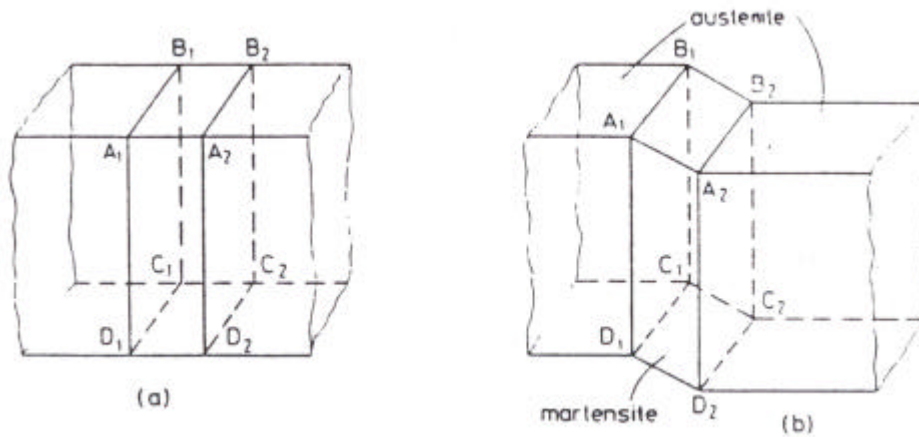


Figura 1.1 Formación de placas de martensita dentro de un cristal de austenita.

La transformación martensítica se ha estudiado ampliamente en el campo de la metalurgia pero ha sido poco tratada en los sistemas no metálicos. La transformación dilatacional de estructura NaCl a CsCl en los halúros alcalinos y de amonio, parece desarrollarse por un mecanismo martensítico. La transformación martensítica más estudiada en el campo no metálico, es probablemente la de $ZrO_2(t) \rightarrow ZrO_2(m)$. Los estudios de difracción de rayos X en cámara de alta temperatura²⁴ indican que la transformación presenta una histéresis de 200 °C (Figura 1.10): la $ZrO_2(m)$ empieza a transformarse en $ZrO_2(t)$ alrededor de los 1.000 °C pero no se completa por debajo de los 1.120 °C, al enfriar es posible retener la forma tetragonal por técnicas de quenching pero la $t \rightarrow m$ sólo comienza a temperaturas no superiores a 930 °C. La transformación se considera atérmica porque tiene lugar en un intervalo amplio de temperaturas y el porcentaje de transformación dentro de ese intervalo no aumenta con el tiempo de retención de dicha temperatura. Al cambiar la temperatura, el nuevo estado de equilibrio se alcanza muy rápidamente; el crecimiento de la fase producto por desplazamiento de la superficie interfacial coherente entre los dominios monoclinico y tetragonal se produce a velocidades que se aproximan a la velocidad del sonido.

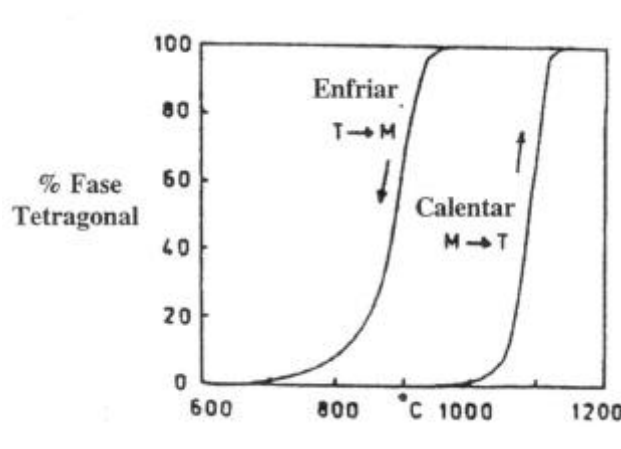


Figura 1.2 Histéresis en la transformación martensítica $ZrO_2(t) \rightleftharpoons ZrO_2(m)$.

El efecto de inducción de la transformación martensítica por la aplicación de tensiones se ha explicado en el sentido de que la transformación de fase frente al punto donde nuclea una fractura es equivalente a una deformación no elástica, y por tanto, es capaz de absorber energía que en otro caso serviría para propagar la fractura²⁵. Dado el aumento anisotrópico de volumen involucrado en la transformación $ZrO_2(t) \rightarrow ZrO_2(m)$ que es del orden del 4%, la inducción de la transformación por efecto de la tensión que se observa, puede estar acompañada por la formación de pequeñas grietas dentro o en la vecindad de la partícula transformada. La formación de muchas grietas pequeñas respecto a la de una grieta grande, podría incrementar fuertemente la absorción de energía en el desarrollo de la grieta. En este sentido, en cualquier mecanismo elegido para la propagación de la grieta, es necesario asumir que una cierta cantidad de energía V_0 se absorbe por unidad de volumen de material transformado por inducción de la tensión aplicada. La condición necesaria para la propagación de la grieta puede obtenerse determinando los cambios de energía que se producen durante la propagación y haciendo uso del criterio termodinámico de Griffith, según el cual, la variación de energía libre durante el proceso debe ser negativa.

En esta aproximación²⁶, la energía total del sistema, definido como un cuerpo agrietado y con una carga aplicada, se determina como una función del área de grieta. La condición crítica para la extensión de la grieta corresponde al máximo de la energía total frente al área de grieta. Para hacer este análisis, primero se determinan las diferentes contribuciones a la energía total que cambian en función del área de grieta, por ejemplo: la tensión y energía superficial del cuerpo y la energía potencial de la carga. Este análisis puede simplificarse si se elige una grieta y un sistema de carga, en el cual se conocen todas las funciones requeridas, excepto la asociada con la transformación de tensión inducida (strees-induced). Por ello se eligió una grieta en forma de moneda sometida a una tensión y que ya fue analizada por Sack²⁷.

La Figura 1.3 ilustra una sección de un cuerpo agrietado bajo la acción de una carga, la cual contiene una dispersión uniforme de inclusiones no transformadas de fracción de volumen V_i . El campo de fuerza asociado con el frente de grieta ha provocado la transformación de algunas inclusiones. Así la grieta se extiende y las tensiones dentro de la zona previsiblemente transformada disminuye, de este modo las inclusiones que han perdido algo de constreñimiento por ser atravesadas por la grieta o en la proximidad del cierre de la nueva superficie de fractura permanecerán en su estado transformado. Solamente aquellas inclusiones que permanezcan en su estado transformado contribuirán al trabajo de recuperación del sistema al haber sufrido la carga generadora de la grieta. Las inclusiones deben perder constreñimiento para quedarse en su estado transformado una vez que el campo de fuerza de la grieta se mueve, el tamaño de la zona transformada, R , es aproximadamente igual al tamaño de la inclusión D .

Siguiendo la solución de Sack²⁷, en este mismo problema sin el fenómeno de la transformación, el aumento de energía libre del cuerpo debido a nuevas superficies de grieta, U_s es:

$$U_s = \pi c^2 G_0 \quad (\text{ec.1.1})$$

1.-INTRODUCCIÓN.

donde c es el radio de la grieta y G_0 es la energía de tensión crítica liberada asociada con la formación de la nueva superficie. El aumento en la energía de tensión debido a la extensión de la grieta es :

$$U_{se} = \frac{8(1-u_c^2)S_a^2 c^3}{3E_c} \quad (\text{ec.1.2})$$

σ_a es la fuerza “tensile” aplicada y E_c y ν_c son los módulos de Young y coeficiente de Poisson del material compuesto, respectivamente. El trabajo hecho por el sistema de carga W_1 , es decir el descenso en la energía potencial de la carga es,

$$W_1 = -\frac{16(1-u_c^2)S_a^2 c^3}{3E_c} \quad (\text{ec.1.3})$$

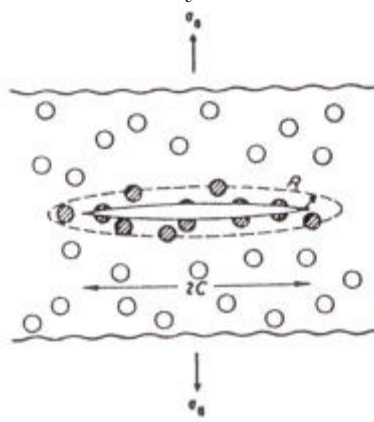


Figura 1.3 Sección de una grieta de radio c dentro de un material compuesto sometido a una tensión conteniendo inclusiones. Las inclusiones sombreadas han sido transformadas durante la extensión de la grieta.

Cuando se incluye el fenómeno de la transformación en el proceso de la fractura debe aparecer un término adicional. Admitiendo que el volumen de la zona transformada es $2\pi R(c+R)^2 \cong 2\pi Rc^2$, este término adicional es el trabajo hecho por el sistema de carga para formar la zona transformada: $W_2 = -2\pi Rc^2 W V_i$, donde W es el trabajo por unidad de volumen del material transformado para inducir la transformación. El valor mínimo de W es determinado por:

$$\Delta G_{t \rightarrow m} = -\Delta G^c + \Delta U_{se} f - W = 0 \quad (\text{ec.1.4})$$

donde ΔG^c es el cambio de energía libre para la reacción $ZrO_2(t) \rightarrow ZrO_2(m)$, ΔU_{se} es el cambio de energía de tensión asociada a la transformación y $(1-f)$ es la pérdida de energía de tensión debido a la pérdida de constreñimiento impuesta en las inclusiones durante la extensión de la grieta.

Por lo tanto: $W = -\Delta G^c + \Delta U_{se} f$ (ec. 1.5) y

$$W_2 = 2\pi Rc^2 V_i (|\Delta G^c| - \Delta U_{se} f) \quad (\text{ec. 1.6})$$

A partir de las ecuaciones 1.1, 1.2, 1.3 y 1.6 se obtiene el total de la energía del sistema como una función de la longitud de la grieta:

$$U = pc^2G_o + 2pRc^2V_i(|\Delta G^c| - \Delta U_{sef}) - \frac{8(1-u_c^2)S_a^2c^3}{3E_c} \quad (\text{ec. 1.7})$$

La condición para la extensión de la grieta viene determinada por $\delta U/\delta c = 0$, la cual nos permite definir la contribución de la transformación inducida por tensión al tamaño de grieta.

$$S_c = \left[\frac{pE_c(G_o + 2RV_i(|\Delta G^c| - \Delta U_{sef}))}{4(1-u_c^2)c} \right]^{1/2} \quad (\text{ec. 1.8})$$

o el factor de intensidad crítico

$$K_c = \frac{2}{p^{1/2}} S_c c^{1/2} = \left[K_0^2 + \frac{2pRV_iE_c(|\Delta G^c| - \Delta U_{sef})}{(1-u_c^2)} \right]^{1/2} \quad (\text{ec. 1.9})$$

donde $K_o = [(G_o E_o)/(1-u_c^2)]^{1/2}$ es el factor de intensidad de fuerza crítico del material sin el fenómeno de la transformación. Por lo que la ecuación 1.9 indica que la transformación de fase puede aumentar la resistencia a la fractura y la tenacidad del material.

1.3 SINTERIZACIÓN Y ENGROSAMIENTO DEL PARTICULADO DE UN MATERIAL POLICRISTALINO.

En general un material policristalino está integrado por una o varias fases cristalinas y, a menudo, una fase líquida o vítrea. Las propiedades físicas del material policristalino dependen del tamaño y forma de los granos o microcristales individuales, el enlace entre estos granos a través de la interfase o borde de grano y, por último, de la distribución de cualquier fase líquida presente.

Podríamos hablar de tres grandes grupos de polvos policristalinos cerámicos en función del tamaño medio de sus partículas:

(i) Macrocristalinos.

Materiales integrados por granos de tamaño medio superior a los 2 μm . Se trata de polvos o materiales densificados de la cerámica tradicional y su capacidad de densificación es baja.

(ii) Microcristalinos.

El tamaño medio de estos materiales estaría comprendido dentro del campo de los materiales arcillosos con tamaños en torno a los 2 μm .

(iii) Nanocristalinos.

Granos en torno a los 100 nm en al menos una dimensión espacial.

Los polvos no necesariamente están integrados por partículas o granos individualizados, normalmente aparecen en forma de agregados de geometría y tamaño irregular, siendo la cantidad de individuos agregados muy variable en función de las propiedades de superficie de los mismos.

Al someter estos polvos a altas temperaturas, aparecen dos fenómenos de efectos, muchas veces contrarios: sinterización y engrosamiento de los granos.

En la moderna ciencia de los materiales, la posibilidad de estructurar los materiales densificados con una textura controlada es fundamental a la hora de las prestaciones tecnológicas del material. Al sinterizar polvos de los materiales anteriormente descritos, la posibilidad de obtener materiales microestructurados o nanoestructurados, en los que el material densificado mantiene granos de los tamaños correspondientes, depende, además del tamaño de los polvos de partida, de la capacidad de densificar el material sin engrosar demasiado las partículas.

1.3.1 ENGROSAMIENTO DE LAS PARTÍCULAS.

Los granos pequeños desaparecen nutriendo a los grandes de modo que el tamaño medio de las partículas crece con la temperatura. La fuerza directora de este fenómeno de engrosamiento es la disminución de la energía de superficie que le corresponde a un material integrado por partículas grandes frente a uno de particulado pequeño.

1.-INTRODUCCIÓN.

El engrosamiento actúa reduciendo la porosidad en un material por lo que es un importante factor de densificación del mismo.

1.3.2 SINTERIZACIÓN.

La sinterización es el proceso de densificación de un polvo policristalino, con o sin la presencia de una fase líquida que ayude al transporte de materia necesario para la misma.

En el proceso de sinterización podemos diferenciar tres etapas clásicas: la etapa inicial o de coalescencia de granos, la intermedia o de eliminación de porosidad abierta y la final de barrido de la porosidad cerrada.

1.-Etapas inicial.

Durante la etapa inicial a temperaturas subsolidus del material, se produce un aumento del área de contacto con el tiempo por formación de “cuellos de coalescencia” que permiten la interpenetración de granos con el consiguiente aumento de tamaño de partícula (Figura 1.1).

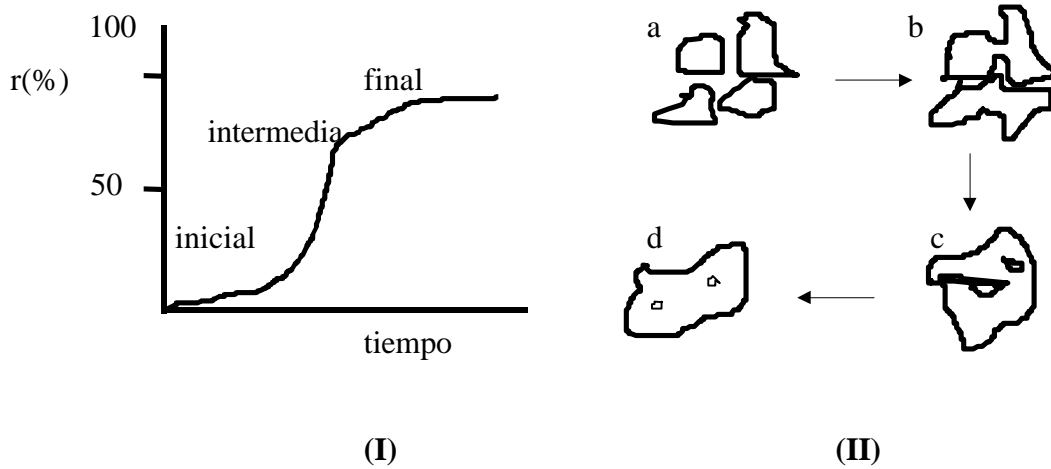


Figura 1.1 (I) Estadios de sinterización, (II) evolución microestructural de la densificación: (a) polvo compactado suelto, (b) INICIAL: comienzo de la coalescencia de granos, (c) INTERMEDIA: formación de reticulado tridimensional de partículas con canales de porosidad, (d) FINAL: sólido densificado con porosidad cerrada discreta.

En esta etapa inicial (I) se alcanza hasta un 65% de la densificación. Esta etapa viene afectada por varios parámetros importantes que se discuten a continuación.

- (i) Tamaño de grano.

1.-INTRODUCCIÓN.

En general tamaños de grano muy finos (nanopartículas) permiten mejor sinterización en esta etapa dada la elevada tasa de energía de superficie de partida que supone con una gran superficie específica de interacción.

(ii) Presión de compactación.

Hay para cada sistema una presión crítica a partir de cual la densificación es posible tal y como muestra la Figura 1.2.

(iii) Formación de aglomerados.

La cantidad y tipología de la aglomeración puede ser decisiva en la sinterización. En general podemos diferenciar entre la formación de *aglomerados duros* donde los poros de los aglomerados están rodeados de pocas partículas (baja coordinación de poro) frente a una *aglomeración blanda* en la que los poros están rodeados de muchas partículas. La aglomeración dura tiende a permanecer en el material durante la sinterización y permanece como porosidad cerrada que es muy difícil de eliminar, asimismo los aglomerados duros producen en el prensado importantes gradientes de compactación en el material por lo que la sinterización no es homogénea en todo el material. En general porosidades blandas presentan compactaciones al prensado más altas (densidades en verde más altas), que las duras.

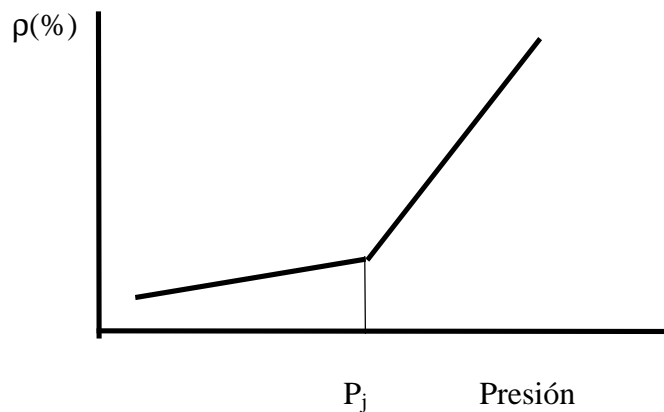


Figura 1.2 Presión de prensado crítica.

Esta falta de homogeneidad del material en verde (variaciones en el número de coordinación), genera defectos de sinterización por la subsecuente contracción diferencial²⁸.

Uno de los efectos más importantes en la compactación en verde del material es la presencia de líquidos (normalmente humedad) que, como ocurrirá también en la posterior sinterización del material, desarrollan PUENTES LÍQUIDOS que producen fuerzas de atracción asociadas con la tensión superficial y las fuerzas de capilaridad. Para una geometría de interacción como la de la Figura 1.14, la fuerza de interacción viene dada por la ecuación 1.10.

$$F = 2pgR_1 \text{ sen } j_1 \text{ sen}(j_1 + \Theta) + pR_1^2 \text{ sen}^2 j_1 \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \quad (\text{ec.1.10})$$

1.-INTRODUCCIÓN.

donde:

ρ = radios de curvatura (2) convexo, (1) cóncavo.

$$a = \frac{\rho}{2} - \Theta - j_1 \quad b = \frac{\rho}{2} - \Theta - j_2$$

$$\alpha + \beta = 2\omega$$

R= radios de la partículas.

φ = ángulos de contacto.

Θ = ángulo de mojado (entre tangentes a partículas y superficie líquida).

γ = tensión superficial líquido-partícula.

La primera parte de la ecuación 1.10 describe la influencia de la tensión superficial, la segunda la de las fuerzas de capilaridad. En general, las fuerzas de atracción son muy fuertes para las partículas más pequeñas que se adhieren a las grandes (en este caso R₂).

La variación de la resistencia del material prensado en crudo puede entenderse bien en función de la presencia de estos puentes líquidos: (a) si la porosidad del material está completamente a rebosar de líquido no aparecen este tipo de fuerzas al no haber curvaturas en la superficie del líquido, (b) en material semi-seco estas fuerzas adhesivas tienen un valor máximo, (c) a medida que el material se va secando estas fuerzas de interacción van desvaneciéndose.

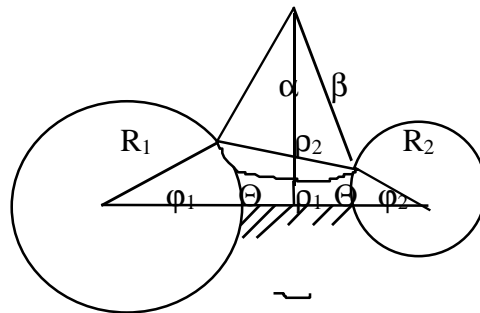


Figura 1.3 Puente líquido entre partículas.

(iv) Tensión superficial.

La tensión superficial juega un papel fundamental en esta etapa de densificación que sigue un modelo de Jhonson^{29,30} de difusión a través del borde de grano que viene regida por la ecuación 1.11.

1.-INTRODUCCIÓN.

$$-\frac{dL}{Ldt} = \frac{g\Omega}{kT} \left[\frac{6D_o r_o}{a^4} + \frac{D_p r_p}{a^3} \right] \quad (\text{ec.1.11})$$

donde:

L= densidad.

t= tiempo.

γ = tensión superficial aire-material.

Ω = ángulo diedro interfacial entre partículas sinterizando (Figura 1.4).

a= radio partícula.

r= curvatura: (o) poro, (p) partícula.

D= coef. difusión: (o) poro, (p) partícula.

K= constante de Boltzmann.

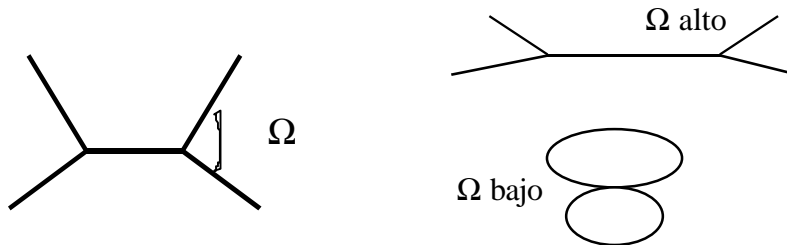


Figura 1.4 Ángulo diédrico interfacial.

Los valores altos del ángulo de contacto diédrico incrementan la velocidad de densificación al permitir una importante área de contacto, en cambio los ángulos bajos ralentizan la densificación. Asimismo, en el caso de presencia de fases líquidas que ayudan a la sinterización, deben elegirse de forma que la tensión superficial líquido-material sea inferior a la del líquido-aire, con ello mojarán el diedro interfacial aumentando la conexión entre las partículas.

(v) Tamaño medio relativo de la porosidad.

En general poros grandes frente a partículas pequeñas son más fáciles de eliminar. Kingeri considera que la relación crítica necesaria para lograr una total densificación es la de radio poro:radio partícula > 1,9³¹.

2. Etapa intermedia.

En esta etapa intermedia se generan canales de porosidad mediante mecanismos de difusión por red, aunque la difusión superficial puede tener muchas veces una componente importante. Los poros se reúnen quedando atrapados en poros cerrados o manteniendo una

1.-INTRODUCCIÓN.

conexión a través de canales de porosidad que se van cerrando al final de la fase (92% de densificación).

La cinética del proceso sigue un modelo de Coble de difusión por red, actuando muchas veces procesos de difusión superficial que pueden disminuir aparentemente la energía de activación del proceso, que es mayor que la de los procesos de coalescencia de la etapa inicial (150 Kcal/mol frente a 50 en la inicial).

3. Etapa final.

En la etapa de finalización de la densificación la porosidad cerrada es eliminada por barrido difusional hacia la superficie alcanzando densificaciones superiores al 99%. El proceso es muy difícil y comporta, frente a la lentitud de eliminación de esta porosidad cerrada, un desarrollo a velocidades superiores del engrosamiento de las partículas regido por cinéticas del tipo de la ecuación 1.12.

$$\frac{df}{dt} = \frac{k}{f} \quad (\text{ec 1.12})$$

Donde ϕ es el diámetro del grano, k una constante y t el tiempo.

1.3.3 METODOLOGÍA DE SINTERIZACIÓN.

A partir de la discusión anterior la obtención de materiales altamente densificados con tamaños de granos muy pequeños del orden de los 100 nm que se vienen en denominar nanoestructurados precisa hacer compatible el fenómeno de densificación con el de crecimiento de grano que siempre acompañará a aquella.

La obtención de materiales policristalinos densos supone la conformación de granos más o menos grandes conectados entre sí por una frontera de grano o interfase granular, donde se modifica la orientación cristalográfica de los planos reticulares de las regiones cristalinas granulares vecinas y variando la densidad atómica en esta subregión.

El tamaño de grano permite modificar y controlar las propiedades de muchos materiales: así, la conformación de semiconductores en forma nanoestructurada densa permite modificar la energía de formación de pares electrón-hueco produciéndose importantes efectos sobre la conductividad y comportamiento de los mismos con la temperatura; también permite la obtención de coeficientes de difusión mucho mayores, incluso de 20 grados de magnitud superiores, en el caso por ejemplo de aleaciones Ag-Au.

Es evidente que estos materiales nanoestructurados presentan una alta energía de superficie que los hace materiales intrínsecamente metaestables por lo que sus propiedades pueden ser modificadas de forma relevante por el uso, se trata de materiales cuyas propiedades dependen de la historia de los mismos.

Obviamente la consecución de nanoestructurados comporta el control de diferentes parámetros ya citados anteriormente.

1. Tamaño de partícula en los polvos.

El tamaño de partícula inicial debe ser muy fino, siempre aumentará en el proceso de densificación.

Los métodos sol-gel, de activación mecánica, microemulsión o de "spray pyrolysis" de alcóxidos³² a temperaturas entre 200-300 °C y 20-30 Kbar de presión permiten obtener tamaños de partícula iniciales muy bajos.

2. Presencia de fases líquidas y dopantes.

La presencia de fases líquidas debe evitar la formación de eutécticos con el material y debe tratarse de líquidos que mojen al material a sinterizar como anteriormente se discutió. En este sentido, es habitual la adición a la sílice compuestos más fundentes que ella, como la alúmina (en el diagrama de fases Al₂O₃-SiO₂ una adición del 6% de alúmina disminuye la formación de líquidos hasta 1.200 °C). Lo mismo ocurre con FeO que forma el olivino fayalita Fe₂SiO₄, que con FeO puede generar fases líquidas a 1.180 °C; esto no ocurre con los óxidos de hierro (III) por lo que para densificaciones importantes se debe operar en atmósfera reductora o poco oxidante. El caso de adición de sodio o potasio a la sílice por formación de fases fundentes tipo Na₂SiO₃ es bien conocido, permitiendo generar fases líquidas en torno a 800 °C.

En general la adición de fundentes presenta un valor crítico por encima del cual la adición resulta contraproducente.

Asimismo el dopado con óxidos de transición ejerce un efecto beneficioso sobre la sinterización. Es el caso del dopado con Y₂O₃ para sinterizar rutilo o circonita donde el óxido parece emigrar al borde de grano mejorando los niveles de difusión en los mismos.

3. Temperatura, tiempo de sinterización y velocidad de calentamiento.

Los tres factores alteran de forma importante las cinéticas de sinterización y engrosamiento. En general velocidades de calentamiento rápidas permiten obtener granos más finos, por ejemplo, A.C. Caballero y col. obtienen en BaTiO₃ tamaños medios de 30 μm calentando a 10 °C/min, mientras que los tamaños medios son de 70 μm calentando a 1 °C/min. En general, para una buena densificación con crecimiento no excesivo es preferible operar a temperaturas altas y tiempos de retención cortos o a temperaturas más bajas con tiempos más prolongados, una opción u otra depende del tipo de sistema. En general, a temperaturas bajas se promueve la difusión superficial con formación de cuellos y crecimiento cristalino, mientras que a alta temperatura se promueve la difusión en borde de grano con eliminación de porosidad.

4. Compactación.

Los métodos de compactación desde el prensado axial al prensado en caliente pasando por el isostático, permiten obtener compactos con gradientes de presión inferiores en estos dos últimos métodos. El forjado es un método novedoso de prensado en caliente sin troquel, de modo que la compactación se produce en forma abierta permitiendo la eliminación de poros grandes y manteniendo únicamente porosidad de bajo tamaño que ralentiza el crecimiento de los granos que se desarrollan en forma de cuello (ec.1.10).

5. Tamaño de poro.

En general poros grandes dificultan la densificación permitiendo aumentos de tamaño de grano y los pequeños actúan de forma contraria. Ya se discutió anteriormente la relación crítica radio poro:radio partícula de 1,9 para una buena densificación.

6. Formación de aglomerados.

Es importante desarrollar aglomerados blandos con poros de alta coordinación.

7. Forma y distribución granulométrica de las partículas.

La densificación es más adecuada con partículas esféricas, que aunque minimizan la superficie de las partículas, permiten ángulos diédricos muy bajos para que actúen los fundentes y dopantes. Asimismo la homogeneidad en forma y tamaño de las partículas también es muy importante para mejorar la sinterización al disminuir el radio del poro, en este sentido la granulometría de los polvos además de fina debe ser unimodal.

Un aspecto a estudiar en los procesos de densificación es el proceso de biomimetización de los procesos biológicos productores de materiales altamente densificados como conchas, huesos..., utilizando temperaturas y presiones normales.

1.3.4 PROCESADO.

A partir de la discusión anterior, y así está aceptado en la comunidad científica, el procesado es la principal etapa para obtener una microestructura homogénea y altas prestaciones mecánicas en las cerámicas avanzadas³². A pesar de ello, en la literatura aparecen pocos trabajos relacionados con este importante tema de relación procesado-propiedades finales³³.

1.-INTRODUCCIÓN.

Desde el punto de vista comercial, la simplicidad del procesado es muy importante con el fin de disminuir costes de producción. Por ejemplo, en el campo de las circonas un procesado global habitual es el indicado en la Figura 1.1.

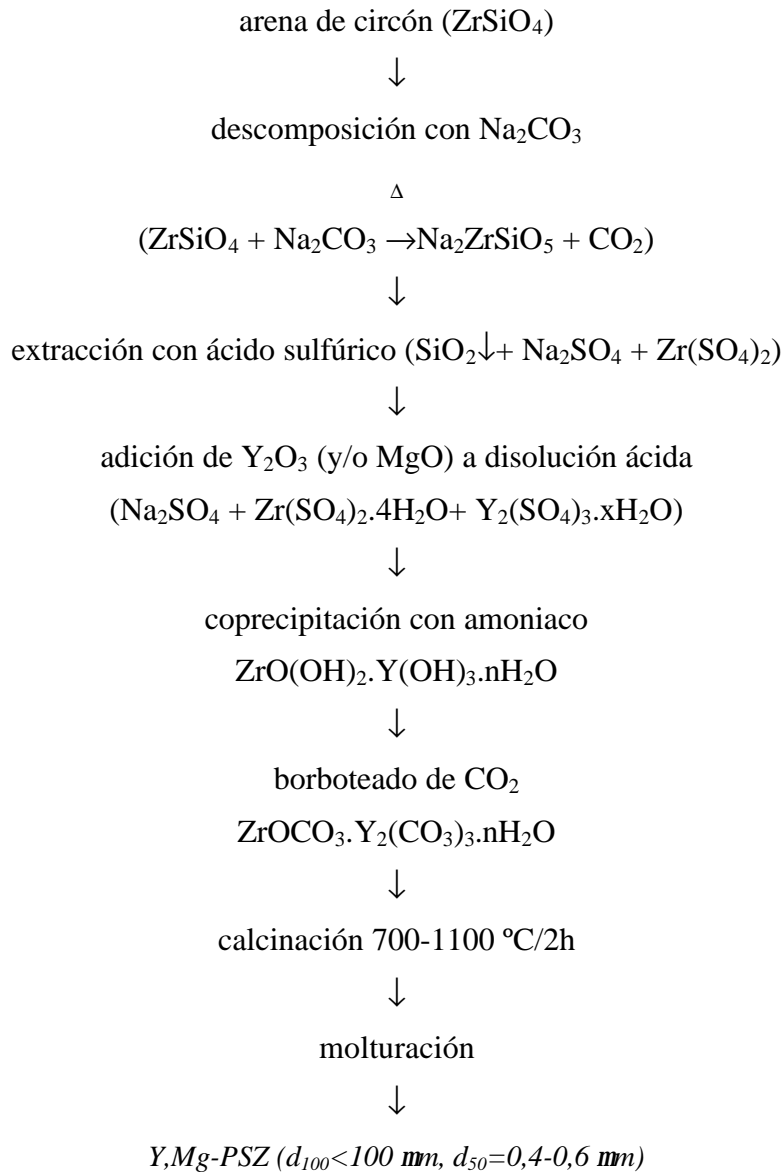


Figura 1.1 Procesado de circonas DYNAZIRKON³⁴.

Los polvos así obtenidos presentan una alta superficie específica (BET) dependiente de la temperatura de calcinación (70 m²/g a 700 °C y sólo 10 a 1.100 °C).

La sinterizabilidad de los polvos es muy alta: mezclados con un 2% de cola o plastificante y eliminando aglomerados por tamizado a 115 μm, el material con 5% de Y₂O₃ densifica por encima del 99% al calcar a 1.450 °C/2h las pastillas prensadas uniaxialmente a 1 Tm/cm² (100 N/mm²).

1.-INTRODUCCIÓN.

La densificación en verde mejora y la final del material empeora con la temperatura de precalcina de los polvos (es decir con la superficie específica), de modo que a 700 °C las pastillas presentan una densidad de 2,4 g/cm² contrayendo en la densificación un 26,5%, en cambio los polvos precalcina a 1.100°C alcanzan 3 g/cm² en verde y contraen sólo un 20,5%.

En general es necesario partir de un fino y homogéneo polvo para lograr una buena densificación. Sin embargo, y en contra de las demandas industriales, lo habitual es enfatizar el prensado así como la temperatura de sinterización más que el cuidado en la producción de polvos iniciales.

En efecto es habitual aplicar prensados isostáticos o en caliente que incrementan drásticamente las propiedades mecánicas de los materiales. Así por ejemplo G. Fanzotti y col.³⁵ comparan las propiedades mecánicas y sinterizabilidad de compuestos de circonas estabilizadas con alúmina a partir del procesado resumido a continuación cronológicamente:

(i) polvos a partir de alúmina, circonita y Y₂O₃ dispersados en agua en forma de barbotina y mezclados en molino de atrición.

(ii) secados por pulverización ("spray-drying").

(iii) densificados por prensado unidireccional a 1.550 °C/2 h y por prensado en caliente a 1.500 °C/15 min en grafito.

Los prensados uniaxiales producen peores tenacidades: su mejor K_{IC} es 6 MPa.m^{1/2} con adiciones de 15% de circonita a la alúmina, mientras que los prensados en caliente consiguen 10 MPa.m^{1/2} con adiciones del 10%.

Es habitual mezclar diferentes prensados en el procesado lo que resulta muy complicado. Por ejemplo F. Thevenot³⁶ para obtener materiales compuestos alúmina-circonita utiliza un procesado basado en las siguientes etapas:

(i) preparación de barbotinas optimizadas respecto de su dispersabilidad por adición de agentes complejantes de aluminio y defloculantes.

(ii) mezclado por molturación por atrición de alúmina, circonita y Y₂O₃ en molino de vibración con cilindros de circonita y recipiente plástico (4,5 horas por término medio).

(iii) secado por "spray-drying".

(iv) sinterizados una parte por prensado isostático a 400 MPa seguido de sinterización al aire a 1.600 °C/2h, la otra parte es prensada unidireccionalmente y las pastillas prensadas en caliente (30 MPa en grafito a 1.500 °C/2h).

Una de las etapas más importantes cuando se parte de polvos es la preparación de la mezcla perfectamente dispersada y homogénea. En general se trabaja por diferentes métodos de conformado, entre los que destacamos el moldeado en barbotina de vaciado de escayola o "slip casting" y el moldeado en cinta o "tape casting".

En el vaciado en escayola, las etapas a considerar son, en líneas generales, las siguientes:

(i) preparación de las barbotinas con contenido en material cerámico optimizado.

1.-INTRODUCCIÓN.

Los materiales cerámicos dosificados son dispersados y acondicionada la dispersión en agua añadiendo un defloculante que puede ser un éster fosfato. Debe ser contrastada su curva de defloculación con el fin de operar a mínima viscosidad o máxima dispersión.

(ii) la barbotina se moltura por atrición en un molino vibratorio de plástico poliamida usualmente.

(iii) tamizado a 100 µm y desaireado de la barbotina con ultrasonidos en atmósfera saturada de dispersante o por agitación del mismo a baja presión (30 mbar).

(iv) moldeado sobre escayola.

(v) secado a temperatura ambiente y humedad relativa entre 90 y 95%.

El moldeado en cinta es un poco más complejo dada la necesidad de obtener cintas homogéneas y sin grietas:

(i) preparación de las barbotinas pseudoplásticas con contenido en material cerámico optimizado.

Los materiales cerámicos dosificados son dispersados y acondicionada la dispersión con los siguientes componentes:

-dispersante o disolvente, normalmente alcoholes (etanol) y cetonas (metiletilcetona) o mezclas de ambos (lo más habitual suele ser la tercera parte de alcohol).

-cola o agente cohesionador de la barbotina que suele ser un polímero orgánico de la familia de los polivinilbutirales (PVB).

-defloculante que puede ser un éster fosfato.

-plastificante (dibutilftalatos DBP y polietilenglicol PEG mezclados, que dan consistencia de cuero a la cinta secada sobre el soporte.

Por lo general el material cerámico se mezcla con el dispersante y el defloculante y se somete a una desagregación-homogeneización en un molino durante unas 5 horas. A la barbotina así obtenida se le añade la cola y el plastificante optimizándose reológicamente su viscosidad, finalmente se tamiza a 40 µm.

(ii) desaireado de las barbotinas con ultrasonidos en atmósfera saturada de dispersante.

(iii) conformado en cinta por deposición de la barbotina sobre una plancha de vidrio o acetato de celulosa. La evaporación del disolvente se realiza lentamente sobre todo en la primera fase, en la que la velocidad de evaporación del disolvente es alta hasta que se satura la atmósfera, de lo contrario la cinta puede agrietarse.

(iv) tratamiento de eliminación de orgánicos, los plastificantes PEG y DBP queman fácilmente a 200 °C, las colas PVB son las más difíciles de quemar por lo que el tratamiento debe realizarse a 500 °C con velocidades muy lentas para evitar la rotura de la cinta: por ejemplo 0,1 °C/min con retención a 250 °C/6 h para quemar plastificantes y seguir hasta 600 °C con retención de 3 h (un total de 110 h).

1.4 PREPARACION DE POLVOS FINOS: REACTIVIDAD Y

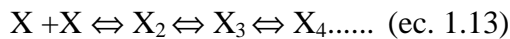
SINTERIZABILIDAD.

En lugar de enfatizar las etapas de conformación y sinterización de los polvos, parece más interesante centrar los estudios en la propia preparación de los polvos con el fin de que el posterior procesado y sinterización sean más sencillos.

En este sentido, en los últimos tiempos se han desarrollado métodos de síntesis químicos de polvos que permiten conseguir altas homogeneidades químicas y microestructuras óptimas. Muchos de estos métodos, diferentes en su planteamiento, presentan en común la nucleación homogénea a partir de sistemas supersaturados produciendo partículas esféricas nanotexturadas que pueden permitir el control de la agregación con el fin de evitar los defectos en el material sinterizado.

1.4.1 NUCLEACIÓN HOMOGÉNEA.

El proceso de nucleación homogénea a partir de un vapor o una disolución supersaturada, puede entenderse en primera instancia como un proceso de agregación de moléculas X en clusters (X₂, X₃...) que van creciendo en unidades según la ecuación 1.13.



La energía libre asociada a la formación de un cluster tiene dos componentes: una la disminución de energía libre asociada a la formación de la nueva fase y la otra el aumento de la energía asociada a la formación de la superficie del núcleo. Si se consideran partículas esféricas de radio r, esta energía viene dada por la ecuación 1.14.

$$\Delta G_n = 4pr^2 \Delta G_a - \frac{4}{3}pr^3 \Delta G_v \quad (\text{ec. 1.14})$$

donde ΔG_a es la energía libre por unidad de área formada y ΔG_v es la energía libre por unidad de volumen nucleado. El valor crítico del radio del núcleo de energía máxima, a partir del cual la energía empieza a disminuir y que cumple $d\Delta G_n/dr=0$, viene dado por la ecuación 1.15 y la energía correspondiente por la ecuación 1.16.

$$r_c = \frac{2\Delta G_a}{\Delta G_v} \quad (\text{ec. 1.15})$$

$$\Delta G_c = \frac{16p\Delta G_a}{3} \quad (\text{ec. 1.16})$$

La velocidad de nucleación I es la velocidad de formación de estos núcleos de radio crítico que son los únicos capaces de poder crecer, los clusters de menor tamaño se denominan embriones. La aplicación de la teoría cinética de los gases de Volmer, Becker y Doring a la transformación líquido-sólido³⁷ lleva a la ecuación 1.17.

1.-INTRODUCCIÓN.

$$I = g \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \exp\left[\frac{-16\pi g^2 v^2}{3k^3 T^3 \ln\left[\frac{C}{C_\infty}\right]}\right] \quad (\text{ec. 1.17})$$

Donde g es una constante, E_a es la energía de activación para el transporte de una molécula desde la disolución, a través de la interfase, hasta la superficie del núcleo, k es la constante de Boltzmann, T la temperatura absoluta, γ es la energía de tensión superficial del núcleo en el seno de la disolución, v es el volumen de una molécula y C/C_∞ es la supersaturación en el grueso de la fase nucleada.

La variación de I con la supersaturación se representa en la Figura 1.1 observándose que la velocidad de nucleación es sensible a la supersaturación a partir de un valor crítico.

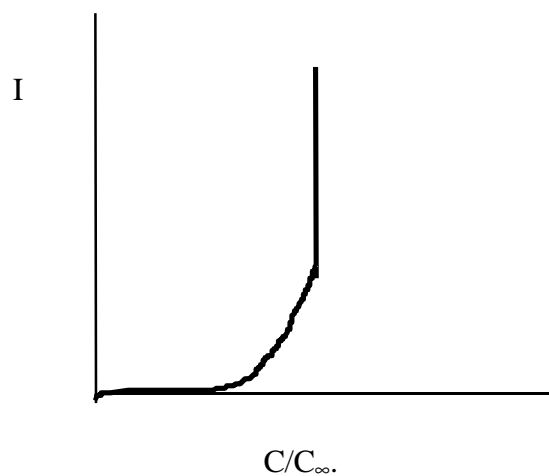
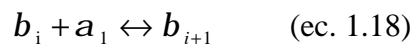


Figura 1.1 Variación de la velocidad de nucleación con la supersaturación.

Turnbull y Fischer³⁸ aplicaron la teoría cinética al caso de nucleación en fases condensadas para el proceso reversible de la ecuación 1.18.



Donde un cluster de la fase β conteniendo i átomos se transforma en otro de (i+1) al atrapar un átomo α a través de un complejo activado asumiendo que hay una distribución de embriones de diferente tamaño en equilibrio. La velocidad de nucleación se puede escribir en la forma de la ecuación 1.19

$$I \approx \frac{NkT}{h} \exp\left[-\frac{\Delta G' + \Delta G_c}{kT}\right] \quad (\text{ec. 1.19})$$

donde N es la constante de Avogadro, k la de Boltzmann, h la de Planck y ΔG' es la energía libre asociada a la transferencia de átomos desde el líquido al cristal asumiendo difusión sólo a corto alcance.

1.4.1.1 El crecimiento de partículas en el seno de disoluciones supersaturadas.

El crecimiento de un núcleo estable en el seno de una disolución supersaturada puede desarrollarse por transporte de moléculas de soluto a la superficie de la partícula,

1.-INTRODUCCIÓN.

desolvatación y alineamiento de la molécula en la superficie del sólido. La aplicación de las leyes de Fick de la difusión al crecimiento de núcleos identifica regiones de crecimiento cuando se dan determinadas condiciones limitantes del mismo³⁹.

1.4.1.1.1 CRECIMIENTO CONTROLADO POR LA DIFUSIÓN.

Si la difusión del soluto es la etapa determinante de la velocidad del proceso, la velocidad de crecimiento del radio de la partícula viene dada por la ecuación 1.20

$$\frac{dr}{dt} = \frac{D(c - c_s)v_m}{r} \quad (\text{ec. 1.20})$$

donde D es el coeficiente de difusión, c es la concentración de la disolución lejos de la partícula, c_s es la concentración de saturación y v_m es el volumen molar del material precipitando en la partícula. A partir de la ecuación 1.20 dr/dt es inversamente proporcional al valor del radio y la anchura de la distribución de tamaños de partícula disminuye con el crecimiento.

1.4.1.1.2 CRECIMIENTO CONTROLADO POR LA REACCIÓN EN SUPERFICIE.

La deposición de películas mononucleares o polinucleares suponen una reacción en la superficie de la partícula que puede limitar el proceso de crecimiento.

En el modelo polinuclear, el núcleo agrega sin que de tiempo a integrar una capa completa, siendo por tanto independiente de la superficie ya preexistente como se indica en Figura 1.1.

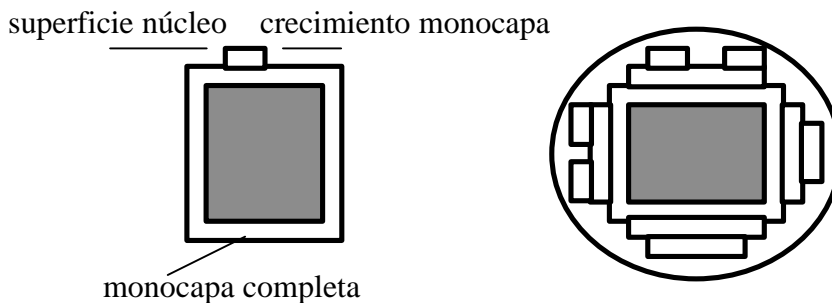


Figura 1.1 Crecimiento mononuclear y polinuclear de un sólido.

El proceso polinuclear puede modelizarse y la ecuación que lo rige es de la forma siguiente:

$$\frac{dr}{dt} = \left[D(v_m c_s^m c_m^{-2m})^{1/3} \right] c^p = k_m c^p \quad (\text{ec. 1.21})$$

donde p= (m+2)/3, k_m es independiente de r y c_m es el valor promedio experimental de las concentraciones del soluto en la que la velocidad de nucleación superficial viene dada por la ecuación 1.22.

1.-INTRODUCCIÓN.

$$d(\ln J) / d(\ln c) = m \quad (\text{ec. 1.22})$$

donde J es la velocidad de formación del núcleo de superficie. La anchura de la distribución de los tamaños de partícula disminuye con el crecimiento aunque lo hace de forma menos acusada que en el modelo controlado por difusión.

En el modelo mononuclear el crecimiento de las partículas es proporcional al área y la reacción en la superficie (desolvatación, cristalización, alineamiento...) es mucho más lenta que el crecimiento bidimensional del núcleo de superficie, desarrollándose monocapas completas. La ecuación 1.23 rige el crecimiento de partícula en este caso.

$$\frac{dr}{dt} = \left[4Dv_m^{-1} c_s^m c_m^{-2m} \right] c^m r^2 = k_m c^m r^2 \quad (\text{ec. 1.23})$$

En este caso la anchura de la distribución del tamaño medio de las partículas crece con el engrosamiento de las mismas, por lo que este modelo no permitiría obtener partículas monodispersas.

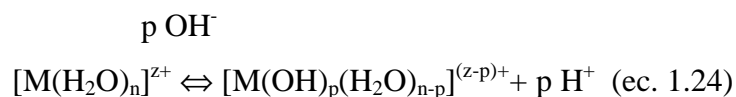
En líneas generales el modelo mononuclear es predominante para valores bajos de r y c, en cambio altos valores de estas variables hacen que predomine el modelo de difusión. Asimismo la alta supersaturación durante el crecimiento de las partículas favorece la difusión controlada de capas polinucleares. Si la supersaturación se mantiene baja, la maduración de Ostwald actúa disolviendo las partículas pequeñas y engrosando las grandes; sin embargo, manteniendo altos valores de supersaturación nuevas ráfagas de nucleación pueden dar lugar a nuevas partículas pequeñas lo que permite obtener materiales nanoestructurados.

1.4.2 OBTENCIÓN DE POLVOS NANOPARTICULADOS POR MÉTODOS QUÍMICOS.

A continuación se discuten algunos de los procedimientos aplicados para el desarrollo de nanopartículas.

1.4.2.1 Hidrólisis de cationes.

En el proceso general de hidrólisis de un catión de la ecuación 1.24, se produce una transferencia electrónica desde los orbitales moleculares del agua coordinada al catión para llenar orbitales del catión metálico.



Las especies hidrolizadas pueden producir reacciones de condensación por formación de puentes OH, M-OH-M (olación) o puentes de oxígeno, M-O-M (oxolación). La olación es un proceso controlado por difusión mientras que en la oxolación el proceso es muy lento al involucrar la eliminación de un protón a través de un estado de transición mientras que los productos de la reacción de condensación se mantienen en estado coloidal.

1.-INTRODUCCIÓN.

La naturaleza de las especies en disolución depende del estado de oxidación del catión y el pH, sin embargo es difícil hacer predicciones. De todos modos recientemente se ha desarrollado el llamado Modelo de Carga Parcial que permite hacerlas y que en líneas generales se resume a continuación.

Durante la combinación de dos átomos, la transferencia de electrones se produce del electropositivo al electronegativo cesando cuando ambas electronegatividades se han igualado. Por tanto podemos considerar que un átomo de electronegatividad χ_i alcanza una carga δ_i , la relación entre ambas magnitudes la podemos expresar de la forma siguiente:

$$c_i = c_i^0 + n_i d_i \quad (\text{ec. 1.25})$$

donde χ_i^0 es la electronegatividad del átomo neutro, n_i es la dureza absoluta igual a $0,5(\delta E/\delta N^2)$ siendo E la energía electrónica del estado fundamental que será función de su número de electrones N. El modelo propone que n_i puede escribirse en la forma de la ecuación 1.26.

$$n_i = 1,36\sqrt{c_i^0} \quad (\text{ec. 1.26})$$

La conservación de la carga electrónica obliga a la ecuación 1.27.

$$\bar{c} = \frac{\sum_i p_i \sqrt{c_i^0} + 1,36z}{\sum_i p_i / \sqrt{c_i^0}} \quad (\text{ec. 1.27})$$

que da la electronegatividad media en función de la estequiometría atómica p_i y de δ_i dada por la expresión de la ecuación 1.28.

$$d_i = \frac{\bar{c} - c_i^0}{1,36\sqrt{c_i^0}} \quad (\text{ec. 1.28})$$

La aplicación del modelo a cationes concretos se presenta en la Tabla 1.1

Tabla 1.1 Aplicación del Modelo de Carga Parcial.

Catión	χ^0	n	p	Fórmula teórica	Fórmula experimental
Zr ⁴⁺	1,29	8	0,9	[Zr(OH)(H ₂ O) ₇] ³⁺	[Zr(OH)(H ₂ O) ₇] ³⁺
B ³⁺	2,02	3	2,5	B(OH) ₃	B(OH) ₃
Al ³⁺	1,47	6	0,5	[Al(OH)(H ₂ O) ₅] ²⁺	[Al(OH)(H ₂ O) ₅] ²⁺
Fe ²⁺	1,72	6	<0	[Fe(H ₂ O) ₆] ²⁺	[Fe(H ₂ O) ₆] ²⁺
Fe ³⁺	1,72	6	0,8	[Fe(OH)(H ₂ O) ₅] ²⁺	[Fe(OH)(H ₂ O) ₅] ²⁺

1.4.2.2 Nanopartículas mediante métodos sol-gel a partir de coloides.

1.-INTRODUCCIÓN.

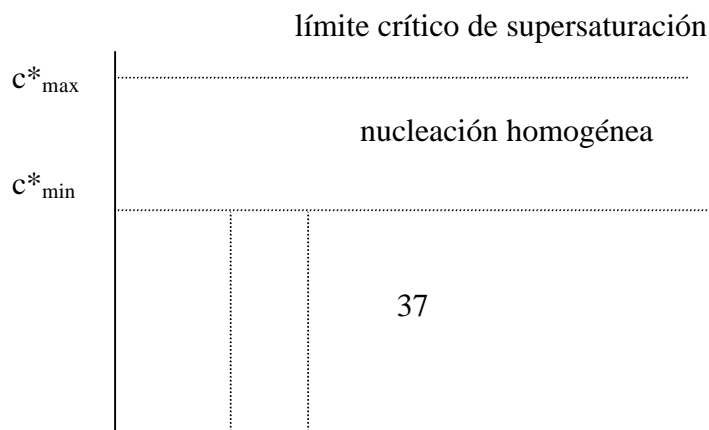
La síntesis de polvos cerámicos en medio acuoso por procesamiento sol-gel supone muy a menudo la obtención de dispersiones coloidales por peptización de precipitados de hidróxidos metálicos. Este es el caso del sol de óxido de cerio que se obtiene por adición cuidadosa de una mezcla NH₃/H₂O a una disolución de nitrato de cerio (III). Después de lavar cuidadosamente el Ce(OH)₄ producido con agua con el fin de remover el electrolito absorbido en el precipitado y acondicionar con HNO₃, el precipitado peptiza a la forma de sol que esta formado por partículas desagregadas de 8 nm tal y como revela el visionado MET (microscopía electrónica de transmisión). El sol de ácido metaestánnico H₂SnO₃ se obtiene por peptización del hidróxido con butilamina después del lavado. En ambos casos los precipitados derivan de disoluciones supersaturadas involucrando procesados que se adecúan al modelo polinuclear.

La estructura del producto hidrolizado depende del pH y del tipo de contraión, asimismo los aniones pueden actuar como agentes complejantes y, de acuerdo con el Modelo de Carga Parcial, modificar la electronegatividad del catión polinuclear y por tanto la estructura en el equilibrio. Sin embargo, los soles acuosos no suelen ser convertidos en polvos finos (<1µm) sino que se secan por pulverización (spray drying) produciendo microagregados de unos 10 µm de diámetro.

1.4.2.3 Nanopartículas mediante métodos sol-gel a partir de alcóxidos.

Por hidrólisis de alcóxidos se pueden obtener nanopartículas submicrométricas. Si mezclamos etóxidos de bario y titanio en concentraciones 0,2M en etanol 0,5M en agua seguido de secado y posterior calcinación, se obtiene un polvo de BaTiO₃ con tamaño medio de 40 nm. Sin embargo, se suele utilizar procesados de hidrólisis controlada con adiciones de agua dosificadas.

El principio de obtención de polvos monodispersados por nucleación homogénea se desarrolló en base a un antiguo estudio de crecimiento de partículas de azufre en disoluciones acidificadas de tiosulfato de sodio (Na₂S₂O₃) que se describe en la figura 1.19. La concentración de azufre, producida por descomposición de tiosulfato va aumentando hasta alcanzar una concentración crítica c^*_{min} (zona I) a partir de la que comienza la nucleación (zona II). Cuando de nuevo la concentración ha disminuido a la concentración crítica (zona III), se desarrolla el crecimiento de los núcleos por difusión, obteniéndose soles monodispersos de azufre entre 60-98 nm, obtenidos como ráfagas de núcleos en un corto intervalo mediante la utilización de disoluciones diluidas de partida (10^{-3} a $2 \cdot 10^{-3}$ M de tiosulfato y 10^{-3} - $3 \cdot 10^{-3}$ M de HCl). Esta idea de control de la nucleación ha sido aplicada a la hidrólisis de alcóxidos para obtener nanopartículas, así se pueden obtener TiO₂, ZrO₂ SiO₂ libres o dopados con tamaños en torno a 70-2000 nm.



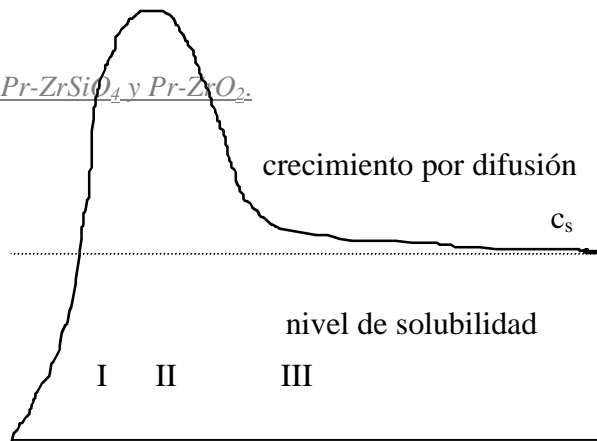


Figura 1.1 Variación de la concentración con la nucleación homogénea.

Sin embargo recientes estudios sobre TEOS($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) sugieren que este modelo no es siempre aplicable y que la nucleación puede producirse a escalas temporales largas.

El cambio de volumen de una masa fijada de reactantes con el tiempo se ha seguido con el fin de obtener información sobre las cinéticas de hidrólisis y polimerización de este éster de sílice, que produce partículas con diámetros entre 15-700 nm. Los resultados indican que la nucleación se produce en escalas de tiempo largas y el crecimiento de partículas se debe a la agregación de pequeños núcleos más que a la disolución de las especies solubles en el núcleo preexistente.

La interacción entre nucleación y crecimiento que puede darse durante la etapa de nucleación homogénea II, se ilustra en la Figura 1.20 donde las regiones I, II y II tienen el mismo significado que en la Figura 1.19.

Ambos procesos de nucleación y crecimiento pueden transcurrir simultáneamente, de modo que en la región II, la velocidad de crecimiento, g_1 , es más pequeña que la velocidad de nucleación I_1 que predomina. Pero para altas velocidades de crecimiento g_2 puede ser importantes ambas velocidades. La separación del crecimiento de la nucleación depende de la magnitud de la velocidad de reacción para estos procesos, sin embargo la minimización de la supersaturación inicial, permite minimizar también el periodo de simultaneamiento de crecimiento y nucleación.

Un método de evitar el engrosamiento de las partículas es por lo tanto controlar la liberación de soluto con el fin de limitar los niveles de supersaturación: si todo el soluto reacciona al mismo tiempo entonces la alta supersaturación local puede producir la incontrolada precipitación de los sólidos. En el caso de los alcóxidos, la propia reacción actúa como reservorio de uno de los reactivos, el agua, que es consumida y por lo tanto genera una producción controlada de especies poliméricas que nuclean desde la disolución⁴⁰.

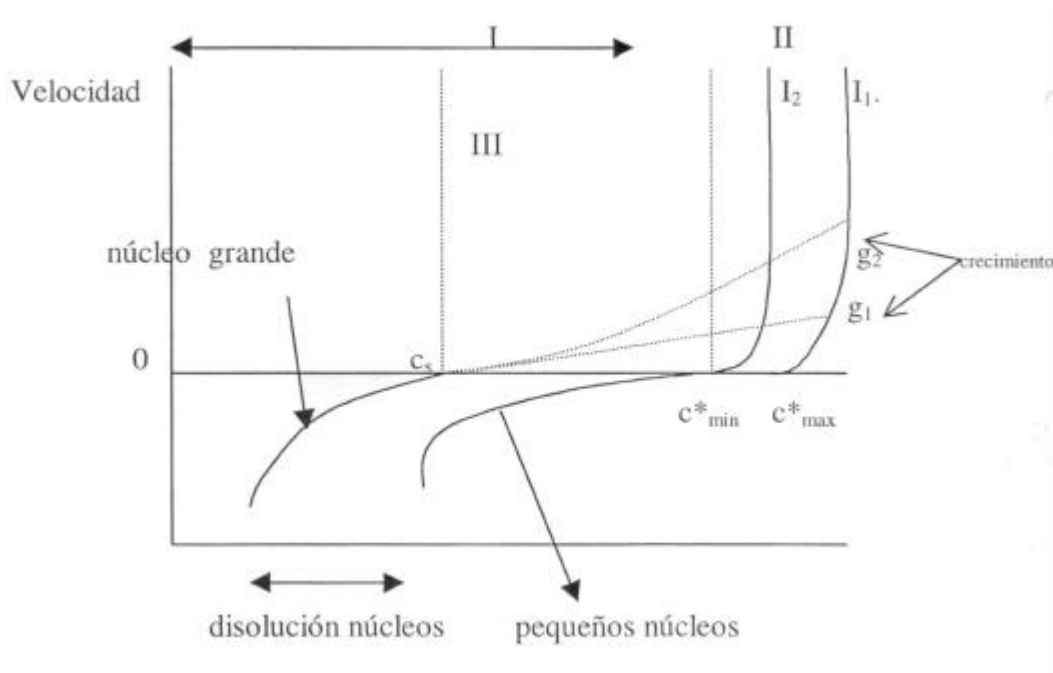


Figura 1.2 Velocidad de nucleación y crecimiento en función de la concentración de soluto.

1.4.2.4 Nanopartículas mediante métodos hidrotermales.

La síntesis hidrotermal de materiales cerámicos comporta la calcinación de sales metálicas, óxidos u hidróxidos en disolución o en suspensión en un líquido a temperaturas del orden de 300 °C y altas presiones de 100 MPa. Estas técnicas se están aplicando en la industria para producir por ejemplo polvos de zeolita para intercambio iónico o la transformación de la bauxita en gibbsita en el proceso Bayer. Este procedimiento se ha venido estudiando poco en los procesados en favor de los métodos sol-gel, lo que resulta contradictorio ya que permite obtener los polvos a muy baja temperatura sin necesidad de la etapa de calcinación en el sol-gel.

Por ejemplo se puede preparar BaTiO₃ por síntesis hidrotermal partiendo de un coloide de TiO₂ preparado por mezclado de un alcóxido de titanio (butóxido o etóxido) con isopropanol y ácido acético en la relación molar alcóxido:alcohol:ácido= 1:6:3. El sol resultante se mezcla con una disolución de acetato de bario y ácido acético resultando un gel rígido. Una suspensión del gel en hidroxitetrametil amonio N(CH₃)₄OH se calienta a 250 °C y 15 MPa durante 10 horas. Los procesos de disolución-recristalización asociados a la maduración de Ostwald en este tratamiento hidrotermal generan una dispersión de polvo de BaTiO₃ desaglomerado y monodisperso (partículas esféricas de 200-300 nm).

La técnica hidrotermal se ha extendido a la obtención de composiciones complejas de materiales dieléctricos Y5V y Z5U tales como: (Ba_{0,87}Ca_{0,13})(Ti_{0,88}Zr_{0,12})O₃, (Ba_{0,82}Ca_{0,13}Sr_{0,05})(Ti_{0,83}Zr_{0,12}Sn_{0,05})O₃. La síntesis produce partículas monofásicas desaglomeradas y uniformes con tamaños entre 200-400 nm.

El procesado hidrotermal comporta el desarrollo de equilibrios como el indicado en la ecuación 1.24 donde se producen especies polinucleares por hidrólisis forzada al

formarse in-situ ligandos tipo OH a partir de agua, por lo que no es necesaria como en la coprecipitación acuosa la presencia de bases.

La hidrólisis forzada suele ocurrir a altas presiones pero también puede desarrollarse a presión atmosférica. Así por ejemplo, es posible obtener partículas monodispersas de hidróxido de cromo a partir de la hidrólisis forzada de $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ así como del nitrato con concentraciones de Cr(III) entre $2 \cdot 10^{-4}$ a $2 \cdot 10^{-3}$ M, el pH es inferior a 5,4 conteniendo iones sulfato. El envejecimiento a 60 °C produce soles en varios días y en 18 horas a 175 °C. Los tamaños de partícula obtenidos están entre 293 y 490 nm dependiendo de la concentración de alumbre de cromo.

La síntesis por hidrólisis forzada también se ha aplicado a sistemas no oxídicos como la obtención de CdS. Se han obtenido partículas de CdS de unos 1,5 μm de diámetro por envejecimiento de una mezcla 0,0012M de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, 0,24M de HNO_3 y 0,005 M de tioacetamida CH_3CSNH_2 a 26 °C durante 14 horas, la hidrólisis de la amida actúa como reservorio de iones sulfuro. Otro ejemplo de hidrólisis forzada es la obtención de carbonato básico de itrio a través de la hidrólisis de urea $\text{Co}(\text{NH}_2)_2$ 0,27M mezclada con nitrato de itrio 0,025M mantenida a 100 °C durante 60 minutos. Los productos iniciales de la descomposición de la urea en el medio ácido desarrollado es el ion amonio y el NCO_3^- que hidrolizan a CO_2 . Se obtienen partículas de YOHCO_3 submicrométricas y monodispersas de 0,4 μm de diámetro de forma reproducible. Estas partículas se transforman en Y_2O_3 cúbico a 700 °C. La evolución del CO_2 parece crítica ya que la fase no se obtiene cuando se utiliza formamida HCONH_2 que descompone dando ácido fórmico y amoniaco, sin embargo si se emplea ácido tricloroacético que descompone a CO_2 sin producir amoniaco, si que se obtiene el precipitado.

La característica fundamental de reacciones basadas en la hidrólisis forzada es la baja concentración catiónica necesaria para minimizar las ráfagas de nucleación.

1.4.2.5 Nanopartículas mediante reacción en estado gaseoso.

La reacción en fase gaseosa se ha utilizado para obtener partículas submicrométricas tanto en materiales oxídicos como no oxídicos. En esta metodología se utilizan diferentes métodos de calefacción con el fin de descomponer un reactante volátil conformando un vapor supersaturado previamente a la nucleación homogénea en el mismo y el subsiguiente crecimiento de las partículas.

Entre otros se puede utilizar láser de CO_2 de alta potencia (150 w) para descomponer el silano en silicio que reacciona con amoniaco para dar Si_3N_4 . También se utiliza calentamiento térmico para sintetizar este nitruro a partir de silano y amoniaco o nitrógeno. Los materiales obtenidos difieren ostensiblemente: mediante láser se obtiene un material amorfo de 17 nm y en torno a las 120 m^2/g y con muy poco oxígeno, en cambio por calentamiento térmico se obtiene fase cristalina alfa en un 93,1% con 200 nm de tamaño de partícula y alto contenido relativo en oxígeno (en torno a 0,79%).

1.4.2.6 Nanopartículas mediante microemulsión.

La ruta de la microemulsión hacia polvos cerámicos se viene utilizando desde 1.960 en la preparación de partículas microesféricas (100 μm de diámetro) de la disolución sólida (U,Th)O₂ utilizada como combustible nuclear por deshidratación de emulsiones de agua en aceite conteniendo gotículas de sol acuoso de óxido de torio.

La utilización de esta vía de síntesis está siendo objeto de mucha atención en diferentes campos de la ciencia de los materiales. Se han desarrollado técnicas de gelificación de emulsiones basadas en alcóxidos⁴¹: (a) hidrólisis de gotículas de alcóxidos dispersadas en una emulsión de agua en aceite, (b) preparación de una microemulsión de agua en aceite y (c) utilización de una emulsión de aceite en agua involucrando dispersión e hidrólisis de alcóxidos o alcóxidos parcialmente hidrolizados como gotículas de aceite en un medio agua-alcohol.

Las microemulsiones son dispersiones termodinámicamente estables de gotas de líquido inferiores a 100 nm de diámetro. Se pueden preparar por ejemplo en el caso de la sílice por mezclado de una dispersión de agua amoniacal en ciclohexano conteniendo un surfactante y la adición posterior de TEOS disuelto en una fase orgánica aceite: la hidrólisis del alcóxido permite en estas condiciones obtener partículas de SiO₂ con diámetros de 50 nm o menos.

P. García-Casillas y col.⁴² obtienen la ferrita de bario BaFe₂O₄ mediante el mezclado de dos microemulsiones, una la integrada por nitratos de hierro (III) y de bario, la otra o microemulsión precipitante portadora de una mezcla de NaOH-Na₂CO₃ en n-octano. Las gotículas de las microemulsiones se utilizan como microreactores constreñidos para la precipitación de las partículas precursoras de hidróxido-carbonato. Respecto del método de coprecipitación desarrollado con iguales precursores y mezcla precipitante, los polvos coprecipitados desarrollan ferrita a 730 °C con un tamaño de partícula en torno a 1 μm y los obtenidos por microemulsión a 650 °C ya la desarrollan con tamaño en torno a 100 nm. Los resultados indican que para obtener la ferrita de bario de igual tamaño es necesario calcinar a 950 °C 12 horas el material microemulsionado cuando los coprecipitados sólo requieren 2 horas.

1.4.2.7 Nanopartículas a partir de sonogeles.

Una metodología utilizada desde los años 84 por Zarzicky y Esquivias⁴³ es el desarrollo de geles a partir de la hidrólisis de alcóxidos sin la utilización disolventes: el alcóxido es mezclado con el agua en un vaso de ultrasonidos de modo que la hidrólisis se realiza en fase vapor, dentro de las numerosas burbujas que se producen por cavitación en las que se obtienen partículas de microgel que se agregan posteriormente.

Los materiales así obtenidos presentan una estructura con una distribución de poros altamente uniforme y muy densa que fácilmente densifica para generar un vidrio. Las etapas de sinterización se deben controlar muy estrictamente con el fin de eliminar los residuos orgánicos y el agua.

1.-INTRODUCCIÓN.

Los densificados a partir de sonogel se vienen utilizando en la tecnología de los materiales compuestos de matriz de baja contracción, en la deposición de capas finas de alta resistencia a la corrosión así como para obtener dispersiones muy finas y extremadamente uniformes de agentes con propiedades fotocromáticas o de óptica no lineal⁴⁴.

Las partículas de sonogel de sílice así obtenidas a partir de TEOS son monodispersas y de tamaño inferior a las obtenidas en los geles clásicos de hidrólisis de alcóxidos, generando mayor densidad y microporosidad: pueden interpretarse como clusters de 8-10 partículas cuasiesféricas de alrededor de 1,2 nm de radio.

1.4.3 REACTIVIDAD Y SINTERIZABILIDAD DE POLVOS OBTENIDOS POR MÉTODOS SOL-GEL.

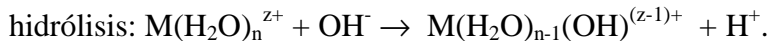
Como ya se ha indicado en el apartado anterior, la metodología sol-gel permite la síntesis de polvos que adecuadamente tratados conducen a estructuras más elaboradas⁴⁵.

En líneas generales, podemos decir que la técnica sol-gel es aquella que nos permite alcanzar desde las unidades discretas ($\phi < 0,2 \mu\text{m}$) que permanecen dispersadas en un líquido (lo que define al Sol), una red tridimensional sólida que se extiende a toda la matriz líquida que sería la definición de gel. Antes de la gelificación, podemos medir viscosidades, después de producirse ésta aparecen las propiedades elásticas. Una vez obtenido el gel, éste debe ser secado y tratado mecánica y térmicamente según lo que se pretenda obtener.

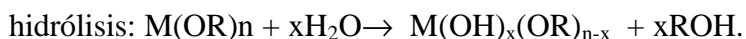
En el apartado anterior se ha distinguido entre sol-gel en fase acuosa (precursores ionizados) o en fase orgánica a partir de alcóxidos (precursores no ionizados). En los dos casos el proceso de obtención del gel comporta el desarrollo de unas etapas sucesivas de: hidrólisis → polimerización → nucleación → crecimiento → aglomeración. Todas las etapas son importantes a la hora de diseñar el gel final:

(i) En la hidrólisis-polimerización se formula el tamaño de las “partículas primarias” del sólido, conformadas por cadenas químicas polinucleares de los cationes, unidos por puentes químicos oxo, hidroxilo, aqua o cualquier otro anión puente A⁻. La formulación formal de estas reacciones, muy complejas en la realidad, puede esquematizarse de acuerdo con las expresiones utilizadas por Pierre⁴⁵:

Gel Coloidal (acuoso)



Gel Polimérico (alcóxidos)



1.-INTRODUCCIÓN.

(ii) En la nucleación-crecimiento diseñamos el tamaño de partícula y la distribución de tamaños del sólido neoformado. En general ya se ha discutido que los métodos sol-gel obvian los procesos de nucleación heterogénea, que dependen de inclusiones extrañas (impurezas o agentes de nucleación introducidos de forma controlada) o inesperados productos primarios de hidrólisis. La nucleación homogénea permite una mejor hechura de partícula y una distribución monodispersa, bimodal de las partículas de Sol prediseñadas. También podemos controlar, en el método Sol-Gel el crecimiento de la partícula con el fin de diseñar también su forma: ajustando mediante agentes complejantes el grado de hidrólisis (hidrólisis forzada), introduciendo de forma selectiva los contraaniones o modificando la temperatura para variar los grados de sobresaturación como se ha discutido anteriormente.

(iii) En la fase aglomerativa de las partículas se diseña la estructura del sólido final, pretendidamente gel. En esta fase de reunión de partículas de forma ordenada (gel) o no (precipitado), se ponen en juego diferentes fuerzas según la naturaleza de las sustancias en juego.

En el caso de coloides acuosos la teoría DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek) explica bien los fenómenos de coagulación y engrosamiento del coágulo o floculación atendiendo a fenómenos electrostáticos^{46,47}. Esta teoría a grandes rasgos entiende que la fuerza completa que existe entre las partículas en disolución es la suma de las fuerzas atractivas de Van de Waals y la repulsión electrostática creada por las cargas adsorbidas sobre las partículas.

Las cargas adsorbidas sobre las partículas forman una bicapa: una primera capa fija de iones fuertemente ligados a la superficie o capa de Stern integrada por una capa de iones determinantes de la carga superficial, fuertemente adsorbidos sobre la superficie (positivos en el esquema de la Figura 1.21) y capas de contraiones en disolución que permanecen ligados por atracción electrostática de los iones superficiales; a partir de una distancia H donde virtualmente se sitúa el Plano de Helmholtz, se extiende la capa de contraiones difusa o de Gouy en la que los contraiones adsorbidos están dispersados más o menos libremente en función de la distancia.

En principio la interacción repulsiva de tipo electrostático de la capa de contraiones sobre la partícula coloidal presenta una barrera energética (máximo de potencial en la Figura 1.21) que se opone al movimiento browniano y a las fuerzas de interacción de Van der Waals; éstas últimas sólo son predominantes a muy cortas distancias tal y como se evidencia en la Figura 1.21 evitando la redispersión cuando se ha producido la coagulación. El potencial barrera o potencial zeta que se opone a la coagulación (ζ_p), depende mucho del pH del medio. Se denomina punto de carga cero o ζ_{pc} (zero point of charge) al valor de pH para el que la partícula coloidal no está cargada (a $\text{pH} < \zeta_{pc}$ la carga es positiva y por encima negativa); suele coincidir, aunque no siempre, con el punto isoeléctrico de potencial (iep) o pH para el que el potencial zeta es cero, ello depende no sólo del tipo de óxido de que se trate sino también de las impurezas y contraiones que adsorba. Esta situación se describe en la Figura 1.1.

Si se introducen en la situación anterior más iones negativos, el espesor de la capa de Stern tiene que disminuir al aumentar la repulsión de una distribución de carga más concentrada. Como resultado en estas condiciones disminuye el potencial de repulsión de forma que aparece un mínimo secundario de potencial (máximo relativo de atracción) que

1.-INTRODUCCIÓN.

permite que las partículas condensen (Figura 1.1) generándose una estructura gel pudiendo ocurrir dos casos extremos:

(i) gel monolítico-aglomeración total: si el proceso de introducción de contraiones flocculantes es lento y controlado, la coalescencia de partículas es total manteniéndose el potencial repulsivo en los alrededores del mínimo secundario de gelificación.

(ii) flóculos débiles-partículas aisladas: si el proceso de desestabilización transcurre de forma descontrolada y rápida, se producen geles de corto tamaño por formación de polímeros muy variables en longitud y aparecen flóculos más o menos largos; si la longitud de estos flóculos es baja se pueden obtener microgeles que produzcan microparticulado.

En el caso de coloides orgánicos o de coloides acuosos protegidos con orgánicos^{48,49}, los fenómenos estéricos son la fuerza conductora de formación del gel. Estos fenómenos tienen que ver con la adsorción de moléculas de polímero protector sobre la partícula.

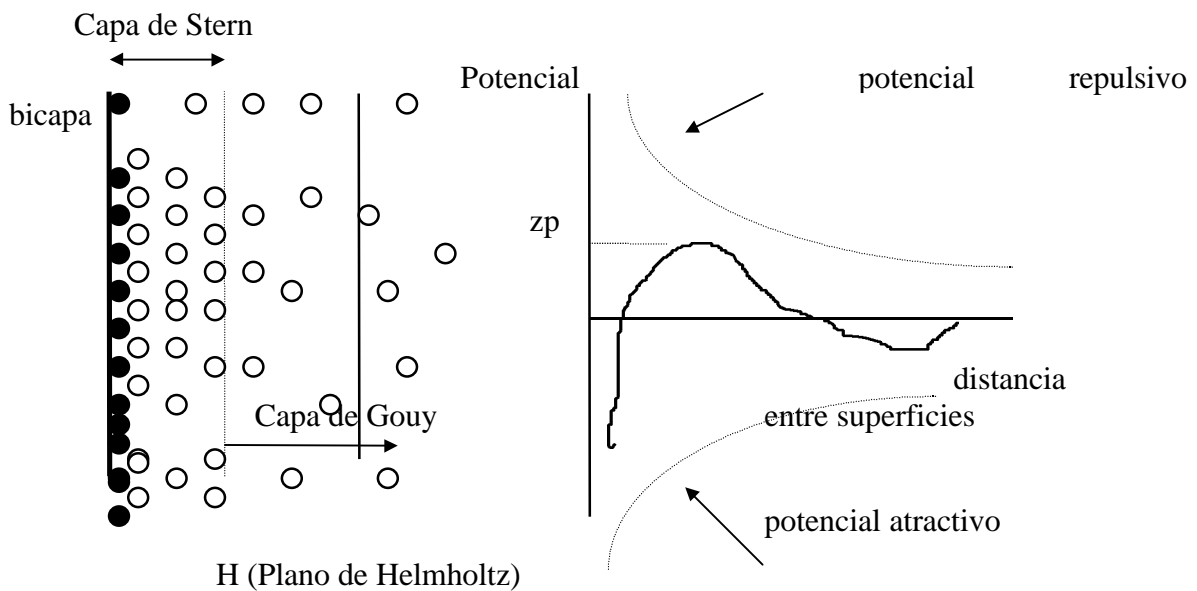


Figura 1.1 Modelo Bicapa.

Las ventajas y desventajas de los métodos sol-gel han sido motivo de controversia por diferentes autores, en general podemos considerar como ventajas del método:

- La alta homogeneidad de partida de la mezcla de los precursores que alcanza el nivel molecular al mezclarlos por procedimientos químicos de forma que los átomos “ya están mezclados” en el polvo de partida.

- La elevada pureza de los precursores que permite un control ajustado de la nucleación-crecimiento del nuevo sólido y por tanto el tamaño, distribución y forma de las partículas.

1.-INTRODUCCIÓN.

- La disminución de temperaturas respecto de sus homólogos cerámicos. La espinela se puede obtener con tratamientos de sólo 250 °C partiendo de una mezcla de alcóxidos o el vidrio de sílice pura se puede conseguir con sólo 1.400 °C frente a los 2.000 °C necesarios por la vía de fusión.

- La posibilidad de controlar el tamaño y distribución de los poros que permite procesos de intercalación e infiltración de gases y líquidos de gran interés en sistemas de depuración y catálisis.

Tal vez la mayor desventaja del método consista, además de su alto costo y su ostensible contracción de la fase disuelta a la fase seca con los consiguientes problemas de “espacio” de procesado, en la debilidad mecánica del gel húmedo, que impide la producción de grandes monolitos. El problema se ha resuelto parcialmente mediante el secado hipercrítico o la preparación de ORMOSILS (Organically Modified SILicates) obtenidos por polimerización de alcóxidos con algunos grupos alcoxi reemplazados por largos grupos orgánicos. Estos grupos hacen más robustos los geles obtenidos⁴⁶.

El intervalo de aplicaciones de los métodos sol-gel es muy amplio y relacionado con:

(I) obtención de compuestos nuevos o en condiciones mejores.

Esto es posible dadas las características ya enumeradas como ventajas anteriormente:

- Química de estado sólido de baja temperatura.

Mediante el método Sol-Gel se pueden obtener materiales que por vía convencional no son asumibles por las altas temperaturas que son necesarias: vidrios refractarios de sílice-circona que funden a temperaturas por encima de los 2400°C, vidrios que volatilizan por los tratamieos convencionales como los de sílice-boro, fases metaestables como la circona tetragonal o la anatasa.

- Nivel molecular de mezclado de precursores.

Esta alta homogeneidad permite tratar más suavemente desde el punto de vista térmico a sistemas multicomponentes tales como refractarios tipo cordierita (2MgO.2Al₂O₃.5SiO₂), electrónicos tipo BaTiO₃, PZT, superconductores YBa₂Cu₃O_{7-x}...

(II) control del tamaño, morfología y forma de las partículas.

Estos aspectos de alta importancia respecto de la sinterizabilidad y reactividad de los polvos, hacen de la técnica una interesante herramienta para el diseño de cerámicas y materiales compuestos.

La metodología sol-gel ha sido aplicada a la síntesis de circonas estabilizadas de forma amplia. Un problema importante ligado en general a cualquier procesado sol-gel es la formación de aglomerados cuando el gel se pretende conformar de forma homogénea y monolítica, de forma que el material puede ser muy reactivo pero altamente aglomerado lo que puede dificultar su sinterización.

La forma de operar en estas metodologías cuando se trata de obtener polvos reactivos y fácilmente sinterizables obliga a buscar un compromiso en las condiciones de

1.-INTRODUCCIÓN.

trabajo ya que si se pretenden polvos altamente reactivos, las condiciones de hidrólisis deben ser lentas y controladas, generando un gel completo, monolítico y altamente reactivo; si este polvo se quiere sinterizar probablemente deberá ser redispersado por molturación, "spray drying"... Por el contrario la generación de partículas desagregadas de fácil sinterización comporta la utilización de técnicas de desestabilización suficientemente rápidas para evitar la formación de polímeros demasiado grandes o de flóculos demasiado poblados que generarán o partículas muy gruesas en el primer caso o nanopartículas aglomeradas en alta coordinación (aglomerados blandos) en el segundo caso, que dificultarán los procesos de sinterización.

Esquivias y col.⁵⁰ estudian la obtención de polvos de circona estabilizada $Zr_{0,94}Y_{0,06}O_2$ y su sinterizabilidad con la utilización de métodos de hidrólisis controlada de alcóxidos en disolución diluida en etanol anhidro utilizando agua en etanol 1M (n-propóxido de circonio más isopropóxido de itrio) o 0,1M (butóxido de circonio más isopropóxido de itrio), frente a métodos de desestabilización de disoluciones fuertemente ácidas con amoniaco (partiendo de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ en agua o de butóxido de circonio en etanol que se mezclan con el precursor de itrio que es acetato u óxido en HCl 1M).

Los polvos obtenidos se centrifugan, se lavan con agua y alcohol siendo redispersados en los lavados con ultrasonidos. Secados a 80 °C, los polvos se molturan en mortero de ágata y se precalcinan a 600 °C/2h con parada de 16 horas a 350 °C para eliminar orgánicos.

La reactividad de los polvos es diferente según el tipo de precursor: los polvos con butóxido de circonio presentan circona monoclinica independientemente del método utilizado, sin embargo todos los polvos presentan además de las bandas endotérmicas entre 30-250 °C de eliminación de agua y orgánicos, una banda exotérmica fina y aguda a 410-450 °C de cristalización de circona.

La morfología de los polvos es muy diferente según el método utilizado, en la hidrólisis controlada con alcóxidos se obtienen polvos desagregados integrados por partículas de 100 nm, en cambio la coprecipitación con amoniaco produce aglomerados en los que es indiscernible por MEB (microscopía electrónica de barrido) el tamaño de las partículas evaluado en torno a los 20-40 nm mediante un procedimiento indirecto a partir de datos de superficie específica por fisisorción de nitrógeno (método BET).

Los autores concluyen que en el caso de la coprecipitación con amoniaco el tamaño de los microgeles producidos es muy pequeño. Como se ha discutido en el apartado 1.4.1.1.2 al referirse a la nucleación y crecimiento de las partículas, en líneas generales el modelo mononuclear es predominante para valores bajos de tamaño de partícula y concentración de la disolución madre, en cambio altos valores de estas variables hacen que predomine el modelo de difusión. Asimismo la alta supersaturación durante el crecimiento de las partículas favorece la difusión controlada de capas polinucleares. Si la supersaturación se mantiene baja, la maduración de Ostwald actúa disolviendo las partículas pequeñas y engrosando las grandes, sin embargo manteniendo altos valores de supersaturación nuevas ráfagas de nucleación pueden dar lugar a nuevas partículas pequeñas lo que permite obtener materiales nanoestructurados. En las vías controladas de hidrólisis con alcóxidos los niveles de sobresaturación son bajos por lo que se obtienen por fenómenos de maduración de Ostwald partículas relativamente grandes y monodispersas crecidas por polinucleación; por el contrario las altas sobresaturaciones de la precipitación

1.-INTRODUCCIÓN.

con amoníaco hasta pH= 9 se produce con altas velocidades de nucleación obteniéndose nanopartículas que crecen poco por difusión básicamente (ver discusión del crecimiento de partículas de azufre en disoluciones acidificadas de tiosulfato de sodio (Na₂S₂O₃) que se describe en la Figura 1.1). Sin embargo, estas nanopartículas tienden a la aglomeración total dado que la modificación paulatina del pH del medio con amoníaco produce la reducción de la capa de Stern de forma suficientemente lenta como para que las partículas floculen en relativamente grandes aglomerados. En cambio las partículas maduras de la hidrólisis controlada con alcóxidos se encuentran en un medio con capa de Stern relativamente estable ya que los contraiones son los introducidos inicialmente con el agua de reacción que es consumida, retirada de la capa difusa, en relativa baja cantidad. El resultado es la incapacidad de aglomeración de estas partículas.

Los mismos autores⁵¹ estudian la sinterización de los polvos obtenidos por desestabilización con amoníaco de disoluciones fuertemente ácidas (disolución acuosa de ZrOCl₂.8H₂O mezclada con una de YCl₃ en HCl 1M y mantenida la mezcla con ultrasonidos). La disolución es desestabilizada por adición de amoníaco 6M hasta pH= 9 y el precipitado se lava con agua amoniacal para eliminar los cloruros hasta reacción negativa con AgNO₃ y posterior lavado con etanol a 50 °C agitando durante dos horas. El polvo se seca a 80 °C y se redispersa en un caso con 5 molturaciones en medio etanol de 30 minutos y en otro caso con ultrasonidos durante 3 minutos dos veces.

Los polvos se precalcinan a 600 °C/2h con parada de 16 horas a 350 °C para eliminar orgánicos. El polvo precalcinado se prensa uniaxialmente a 300 MPa y se sinteriza a 1.400 °C/2h.

El ultrasonidos favorece la desaglomeración de los polvos, de forma que presentan una menor porosidad en verde que permite una mejor eliminación de los orgánicos: en efecto el ATD-TG de los polvos indica que la pérdidas de peso son mayores en las muestras dispersadas en ultrasonidos (15,5% frente a 20%). Asimismo el ultrasonidos disminuye la barrera de nucleación del material, de modo que los polvos se muestran más reactivos presentando circona tetragonal muy desarrollada (picos DRX cuatro veces más intensos que en las muestras no dispersadas con ultrasonidos) a los 600 °C, aunque tras la sinterización ambas muestras presentan el mismo difractograma. Por último las muestras desaglomeradas con los ultrasonidos presentan un 92% de densificación en la sinterización frente a sólo un 86% en las que no se utilizó el ultrasonidos.

1.5 EL PRASEODIMIO.

El praseodimio es un elemento químico que pertenece a la familia de los lantánidos o tierras raras, como los demás elementos del grupo, es poco abundante en la naturaleza; su abundancia en la corteza terrestre es de 5,5, ppm, que equivale al 5% de los elementos lantánidos. Existen varios minerales que contienen las tierras raras en diferentes proporciones, siendo la monacita el más importante. La monacita es en esencia un ortofosfato de lantánidos cuya distribución individual en el mineral es tal, que generalmente el La, Ce, Pr y Nd constituyen aproximadamente el 90%, estando el resto formado por el Y junto con los elementos más pesados.

1.-INTRODUCCIÓN.

El praseodimio no fue preparado puro hasta 1.931 debido a la dificultad de separación de los distintos elementos entre sí. Actualmente los lantánidos se separan de la mayoría de los otros elementos por precipitación de oxalatos o fluoruros de disoluciones de ácido nítrico. Los diferentes lantánidos se separan entre sí por intercambio de iones, lo cual para fines comerciales se efectúa a gran escala. En forma metálica se obtiene por reducción del tricloruro con Ca a 1.000 °C o por reducción electrolítica del cloruro fundido.

Al igual que el resto de los lantánidos, el praseodimio, presenta la suma de las tres primeras entalpías de ionización relativamente baja, por lo que es fuertemente electropositivo, formando con facilidad iones +3 (configuración 4f²) que es el estado de oxidación más frecuente que presenta; si bien, también produce iones Pr⁺⁴ con configuración 4f¹ (el Pr^{IV} es un agente oxidante muy poderoso, estimándose el par Pr^{IV}/Pr^{III} como 2.9 V. Este potencial es tal que el Pr^{IV} oxidaría al agua, por lo que no es sorprendente que no exista en disolución). Estos electrones 4f son los responsables de las propiedades espectrales del praseodimio. Los orbitales 4f están protegidos muy efectivamente de la influencia de fuerzas externas por las capas 5s² y 5p⁶, por lo que los estados que se originan de la configuración 4f² y, en su caso, 4f¹ sólo son ligeramente afectados por el medio que rodea al ion y permanecen prácticamente invariables para dicho ion en todos sus compuestos. Por ello, en un primera aproximación, se pueden tratar sus espectros en el límite del ion libre.

La Figura 1.1 muestra el espectro del Pr⁺³ (aq) f² desde el infrarrojo próximo al ultravioleta próximo^{52,53}. Las bandas se han asignado mediante los símbolos de los términos del ion libre, que es lo apropiado cuando la interacción de los ligandos es muy débil. El esquema de acoplamiento de Russell-Sanders es una buena aproximación a pesar de que los elementos tienen números atómicos altos, porque los electrones f penetran sólo ligeramente en las capas internas. En consecuencia, no experimentan muy intensamente el campo eléctrico producido por el núcleo, por lo que el acoplamiento espín-órbita es débil.

Los compuestos más frecuentes de praseodimio son los óxidos. Entre el Pr₂O₃ y el PrO₂ hay toda una serie de intermedios⁵⁴ de composición Pr_nO_{2n-2} donde n= 4, 7, 9, 10, 11, 12 y ∞. El sistema de óxidos que se formula con frecuencia es el Pr₆O₁₁. En este óxido encontramos al praseodimio en dos estados de oxidación diferentes Pr⁺³ y Pr⁺⁴ con una riqueza de Pr⁺⁴ de ≈67%⁵⁵. Tiene un estructura compleja y el estudio de los entornos atómicos es complicado. Según E. Schweda y col.⁵⁶, el Pr⁺³ y el Pr⁺⁴ tienen un entorno muy heterogéneo y distorsionado con una primera capa de coordinación de 6-7 átomos de oxígeno y unas distancias que oscilan entre 2,19 y 2,59 Å.

1.-INTRODUCCIÓN.

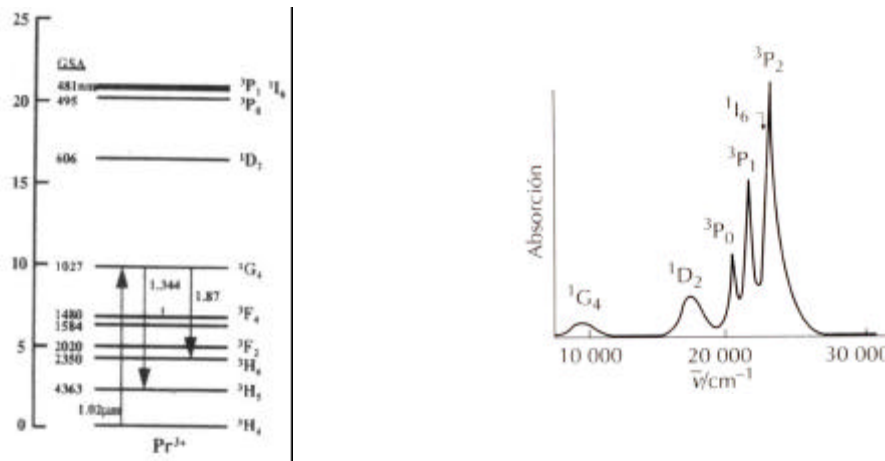


Figura 1.1 Derecha: espectro del ion Pr⁺³ (aq) (f²) en la región del visible⁵². Izquierda: diagrama de niveles de energía del ion Pr⁺³ en la región del visible y del infrarrojo⁵³.

Estudios de conductividad realizados en el Pr₆O₁₁ indican^{57,58} que la misma es de tipo iónico (debido a las vacantes de oxígeno), pero que con el aumento de temperatura, el óxido tiende a perder oxígeno modificándose la razón Pr⁺³/Pr⁺⁴ y aumentando la aportación electrónica a la conductividad.

El Pr₂O₃, sólido verde, se puede obtener a 950 °C en atmósfera de H₂ partir del Pr₆O₁₁ aunque fácilmente se reoxida a Pr₆O₁₁ durante el enfriamiento⁵⁹. El análisis térmico diferencial del Pr₆O₁₁ en atmósfera de N₂ utilizado para la determinación del tratamiento térmico en la obtención del Pr₂O₃ indica la transformación del Pr₆O₁₁ en Pr₅O₉ a aproximadamente 250 °C, el cual al aumentar la temperatura se transforma en otros óxidos intermedios hasta la formación del Pr₂O₃.

El PrO₂, de color negro, se forma al calentar sales de Pr^{III}, o Pr₂O₃, en el aire, y tiene estructura de fluorita con el Pr⁺⁴ rodeado por 8 O⁵⁸.

Otros compuestos importantes del praseodimio son los cuatro trihaluros (excepto el fluoruro), y otras sales: nitratos, carbonatos, sulfatos y acetatos de Pr⁺³. Existen fluoruros dobles como el NaPrF₅ y Pr(NO₃)₄ en los cuales parece cierta la existencia de Pr⁺⁴.

La aplicación más importante del praseodimio en la ciencia de los materiales es la utilización de sus sales/óxidos como colorantes de vidrios y esmaltes. El Pr₂O₃ es una de las mejores sustancias refractarias. Juntamente con otras tierras raras se emplea en la construcción de arcos de incandescencia de carbón utilizados en focos y proyectores.

El par Pr⁺³/Pr⁺⁴ se utiliza como electrodo en pilas de combustible cerámico⁶⁰, como catalizador para la oxidación del metano a productos C₂⁶¹ y para la oxidación del CO⁶².

1.6 BIBLIOGRAFÍA.

- ¹ F. T.Booth and G. N. Peel, "The Preparation and Properties of some Zirconium Stains", British Ceramic Abstracts, **61**, (7), 359-401, 1962.
- ² K.Shaw, "Ceramic Colours and Pottery Decoration", Applied Science, London, 1968.
- ³ B.S. Cherepanov, Steklo y Keramica, **22**, 8-12, 1965.
- ⁴ G. Monrós, "Síntesis y Caracterización de Disoluciones sólidas V-ZrSiO₄", Tesis Doctoral, Universidad de Valencia 1991.
- ⁵ F.Ren, S. Ishina, and N. Takeuchi, J. Am. Ceram. Soc. **76**, 1825, 1993.
- ⁶ P. Tartaj, C.J. Serna, J. Soria, M. Ocaña, "Origin of color in aerosol-derived vanadium-doped zirconia pigments", J. Mater. Res. **13**, {2} Feb. 1998.
- ⁷ A.F. Wells, "Química Inorgánica estructural", Reverté, Barcelona, 1978.
- ⁸ G. Bayer, J. Fenner, "Pigmentos cerámicos a base de dióxido de circonio", Técnica Cerámica", **129**, 1742-1747, 1986.
- ⁹ C.J. Howard, R.J. Hill, B. E. Reichert, "Structures of the ZrO₂ polymorphs at Room temperature by High-Resolution Neutron Powder Diffraction", Acta Cryst. **B44**, 116-120, 1988.
- ¹⁰ A.H. Heuer, N. Calussen, W.M. Kriven, M. Rühle, "Stability of Tetragonal ZrO₂ particles in Ceramic Matrices", J. Am. Ceram. Soc. **65**, 12, 642-650, 1982.
- ¹¹ R.Ruh, T.J. Rockett, "Proposed Phase Diagram for the System ZrO₂", J. Am. Ceram. Soc., **53**, 6, 360, 1970.
- ¹² D.K. Smith, C.F. Cline, "Verification of Existence of Cubic Zirconia at High Temperature", J. Am. Ceram. Soc., **45**, 249-250, 1962.
- ¹³ B.C. Weber, "Inconsistences in Zirconia Literature", J. Am. Ceram. Soc., **45**, 12, 614-615, 1962.
- ¹⁴ A.G. Boganov, v.S. Rudenko, L.P. Makarov, "X-Ray Investigation of Zirconium and Hafnium Dioxides at Temperatures up to 2.750 °C", Dokl. Akad. Nauk. SSSR, **160**, 1.065-1068, 1965.
- ¹⁵ K.S. Mazdiyasi, C.T. Lynch, J. S. Smith, "Metaestable Transitions of Zirconium Oxide Obtained from Decomposition of Alcoxides", J. Am. Ceram. Soc., 49, 5, 286-287, 1966.
- ¹⁶ Heuer, A.H., Chaim, R. y Lanteri, V: Review: "Phase transformations and microstructural characterization of alloys in the system Y₂O₃-ZrO₂". Adv. in Ceramics, vol 24. The American Ceramic Society, Westerville, Ohio, 3-20, 1989.
- ¹⁷ Heuer, A.H., Lanteri, V. y Domínguez-Rodríguez, A. "High temperature precipitation hardening of Y₂O₃ partially-stabilized ZrO₂ (Y-PSZ) single crystals". Acta Metall, **37**, 559-567, 1989.
- ¹⁸ Lanteri, V. Mitchell, T.E. y Heuer, A.H. "Morphology of tetragonal precipitates in partially-stabilized ZrO₂". J. Am. Ceram. Soc., **69**, 564-569, 1986.

- ¹⁹ Khatchaturian, A.G. “*Theory of structural transformation in solids*”. Wiley and Sons, New York, 1983.
- ²⁰ G.F. Neilson, “*Nucleation and Crystallization in the ZrO₂ Nucleated Glass Ceramic Systems*”, en “*Advances in Nucleation and Crystallization Glasses*”, Ed. by L.L. Hench and S.W. Freiman, American Ceramic Society, Ohio, 1971.
- ²¹ M. Nogami, M. Tomozawa, “*ZrO₂-Transformation- Toughened Glass-Ceramics Prepared by the Sol-Gel Process from Metal Alkoxides*”, J. Am. Ceram. Soc., **69**, 99-102, 1986.
- ²² V.S. Nagarajan, K.J. Rao, “*Crystallization Studies of ZrO₂-SiO₂ Composite Gels*”, J. Mater. Sci., **24**, 2, 140-146, 1989.
- ²³ J.C. Debsikdar, J. Non-Cryst. Solids, **87**, 343, 1986.
- ²⁴ G.M. Wolten, J. Am. Ceram. Soc., **46**, 418, 1963.
- ²⁵ S.D. Autolovich, Trans. Met. Soc. AIME **242**, 2.371, 1968.
- ²⁶ A.A. Griffith, Phil. Trans. Roy. Soc. 221A, 163, 1920.
- ²⁷ R.A. Sack, Proc. Phys. Soc. **58**, 729, 1946.
- ²⁸ F.F. Lange, “*Sinterability of agglomerated Powders*”, J. Am. Ceram. Soc. **67**, 2, 83-89, 1984.
- ²⁹ D. Chein et al, J. Am. Ceram. Soc., **79**, 908, 1996.
- ³⁰ D. Chein et al., J. Am. Ceram. soc., **80**, 3, 637-46, 1997.
- ³¹ Kingeri, Ceram. Intern. **28**, 125-139, 1999.
- ³² J.S. Moya, P. Miranzo, P. Pena, S. de Aza, in Processing of advanced Ceramics, ed. J.S. Moya, S. de Aza, Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, Madrid 1987, p. 122.
- ³³ P.F. Messer, Trans. Brit. Ceram. Soc., **82**, 6, 190-192, 1983.
- ³⁴ W. Flick, G. Rehfeld, in Processing of advanced Ceramics, ed. J.S. Moya, S. de Aza, Sociedad Española de Cerámica y vidrio, p.86, Madrid 1987.
- ³⁵ N. Ouanezar, D. Rouby, G. Fantozzi, Science of Ceramics, Ceramurgia, Faenza, Italy, 1983, p.563.
- ³⁶ M. Bougoin, F. Thevenot, J. Mater. Sci., **21**, 1986.
- ³⁷ W.J. Dunning, in Pigments. “*An Introduction to Their Physical Chemistry*”, edited by D. Patterson, Elsevier, p.86, London 1967.
- ³⁸ D. Turnbull, J.C. Fischer, J. Chem. Phys., **17**, 71, 1949.
- ³⁹ D.L. Segal, “*Developments in the synthesis of Nano-Sized Ceramic Powders, in Nanoceramics*”, de. Robert Freer, The Institute of Materials, Cambridge, p 4, 1992.
- ⁴⁰ A.E. Nielsen, Kinetics of Precipitation, Pergamon, Oxford, 1964.
- ⁴¹ G.L. Messing, W.T. Minehan, J. Ceram. Japan Int. Edition, **99**, 1000, 1991.

-
- ⁴² P. García-Casillas, J. Matutes-Aquino, B.J. Palla, D.O. Shah, “*Estudio comparativo de las propiedades magnéticas de ferritas hexagonales de bario obtenidas por los métodos de coprecipitación y microemulsión*”, IV Reunión Iberoamericana de Electrocerámica, Madrid Junio 1999.
- ⁴³ L. Esquivias y J. Zarzycki, en “*Ultrastructure Processing of of Advanced Ceramics*”, ed. J.D. Mackenzie y D.R. Ulrich, Wiley, Nueva York, p. 255, 1987.
- ⁴⁴ M.C. Barrera-Solano, N. de la Rosa-Fox y L. Esquivias, “*Ultrastructural aspects of sonogels*”, J. of Non Cryst. Sol. **147-148**,194-200, 1992..
- ⁴⁵ A. C. Pierre, Sol-Gel Processing of Ceramic Powders, Ceram. Bull. **70**,1281-1288, 1991.
- ⁴⁶ P.C. Hiemenz, “*Principles of Colloid and Surface Chemistry*”, Marcel Dekker, New York, 1977.
- ⁴⁷ R.J. Hunter, “*Zeta Potential in Colloid Science*”, Academic Press, New York, 1981.
- ⁴⁸ W. Heller, “*Ordered and Dsordered Aggregation of Colloidal particles and Macromolecules, Polymer Colloids 2*”, ed. por R.M. Fitch, Plenum New York, pp 153-207, 1980.
- ⁴⁹ Monrós G., Carda J., Tena M.A., Escribano P., Badenes J., Cordoncillo, E., “*Spinelns from Gelatine Protected Gels*”, J. Mater. Chem. **5**[53] , 85-90, 1995.
- ⁵⁰ C. Jimenez-Solís, C. Barrera-Solano, A. Pérez-Moreno, L. Esquivias, “*Influencia de la naturaleza del precursor en la morfología de polvos YSZ*”, Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr., **36**, (4), 405-411, 1997.
- ⁵¹ C. Jimenez-Solís, C. Barrera-Solano, M. Piñero, L. Esquivias, “*Uso de ultrasonidos para la optimización del procesado de polvos cerámicos de YSZ*”, Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr. **35**, (3), 181-185,1996.
- ⁵² D.F. Shriver, P.W. Atkins, C.H. Langford. “*Química inorgánica*”. Ed. Reverté. vol 2, 643-644, 1998.
- ⁵³ K. Wei, D.P. Machewirth, J. Wenzel, E. Snitzer, G. H. Sigel Jr. “*Pr⁺³-doped Ge-Ga-S glasses for 1,3 mm optical fiber amplifiers*”, J. Non Cryst. Solids, **182**, 257-261, 1995.
- ⁵⁴ R.G. Biswas, A. Hartridge, K.K. Mallick, A. K. Bhattacharaya. “*Preparation, structure and electrical conductivity of Pr₁₋₂La_xO_{2-d} (x= 0,05, 0,1, 0,2)*”. J. Mat. Sci. Letters, **16**, 1089-191, 1997.
- ⁵⁵ M. Ocaña, A. Caballero, A. R. González-Elípe, P. Tartaj, and C.J. Serna, “*Valence and Localization of Preseodymium in Pr-Doped Zircon*”, J. of Sol. State Chemistry, **139**, 412-415, 1998.
- ⁵⁶ E. Schweda, D.J.M. Bevan and L. Eyring, J. Solid State Chem, **90**, 109, 1991.
- ⁵⁷ B.G. Hyde, D.J.Bevan and L. Eyring. Philos. Trans. R. Soc., **A259**, 583, 1965.
- ⁵⁸ L. Eyring and N.C. Baenzinger, J. Apl Phys., **33**, 428, 1962.
- ⁵⁹ T. Shimazaki, K. Terayama, T. Ishiguro, t. Yamazaki, M. Yoshimura. “*Phase relations in the Pr-Cu-O system at 1.000°C*”. J. Mat. Sci. Letters, **15**, 20, 1795-1797, 1996.

⁶⁰ Y. Takasu, T. Sugino and Y. Matsuda, J. Appl. Electrochem. **14**, 79, 1984.

⁶¹ A.M. Gaffney, US Pat. 4499 323, February 1985.

⁶² T. Yoshio, M. Matsui and M. Yoshihara, J. Cata., 76, 61, 1982.

2. OBJETIVOS.

En el presente estudio se ha diseñado una metodología de trabajo con el fin de analizar el efecto de la presencia de iones praseodimio en los sistemas Pr-ZrSiO₄ y Pr-ZrO₂ así como la utilización de diferentes métodos de síntesis.

En primer lugar, el praseodimio es un dopante fundamental en la obtención del pigmento industrial en cerámica conocido como amarillo de praseodimio, patentado por Seabright en 1.961 (DCMA 14-43-4 circón amarillo de praseodimio-circonio (Zr,Pr)SiO₄). Con el fin de estudiar el mecanismo de formación de este pigmento se ha analizado su síntesis en presencia de NaF y empleando diferentes vías de síntesis.

En segundo lugar, la circona es una estructura capaz de ser dopada para dar pigmentos amarillos con vanadio (pigmento amarillo de circona-vanadio (DCMA 1-01-4 baddeleyita amarilla de circonio-vanadio, (Zr,V)O₂). Asimismo, el dopado con praseodimio también da coloraciones amarillas: el pigmento amarillo de praseodimio en circona es analizado en función del tipo de polimorfo de circona involucrado en el proceso de síntesis.

En tercer lugar, el dopado con iones de transición y transición interna es capaz de estabilizar circona tetragonal y cúbica metaestables. En relación con este fenómeno se ha estudiado el efecto del praseodimio sobre la estabilización de la circona en sistemas sin otro estabilizante así como en sistemas Ca-ZrO₂, Y-ZrO₂ y Mg-ZrO₂.

Por último, las circonas estabilizadas tienen interés como cerámicas estructurales de alta tenacidad a la fractura y conductores iónicos. En todo caso es necesario desarrollar materiales altamente sinterizados y de fácil sinterización. En este sentido se ha estudiado el efecto del praseodimio sobre la sinterizabilidad de diferentes circonas estabilizadas con Ca, Y y Mg empleando diferentes rutas químicas de síntesis así como sobre las propiedades eléctricas y mecánicas de los materiales sinterizados obtenidos.

En resumen los objetivos específicos del presente estudio son:

1. Estudiar el mecanismo de síntesis del pigmento amarillo de praseodimio en circón mediante la utilización de métodos de síntesis no convencionales haciendo énfasis en los procedimientos sol-gel.

2. Optimizar la síntesis del pigmento amarillo de praseodimio en circona en función de los precursores, métodos y polimorfo de circona utilizado.

3. Estudiar el efecto del praseodimio sobre la estabilización y reactividad de circonas tetragonales y cúbicas estabilizadas con Ca, Y o Mg.

4. Analizar el efecto de la presencia de praseodimio sobre la sinterizabilidad de circonas estabilizadas en función del método de síntesis en sistemas Ca-ZrO₂, Y-ZrO₂ y Mg-ZrO₂.

5. Caracterizar los materiales obtenidos en la sinterización de sistemas Ca-ZrO₂, Y-ZrO₂ y Mg-ZrO₂ en presencia de praseodimio desde el punto de vista mecánico, microestructural y de propiedades eléctrica

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

El presente trabajo se puede dividir en dos partes claramente diferenciadas:

1.- Estudio de los sistemas pigmentantes: Pr-ZrSiO₄, Pr-ZrO₂ y Pr-(ZrO₂ estabilizada).

2.- Estudio del dopado con praseodimio de circonas estabilizadas con Ca, Y, Mg en zona eutectoide.

A continuación se comenta la metodología experimental y las diferentes técnicas de caracterización empleadas para la realización de los diferentes estudios.

3.1 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.

En la preparación de las muestras utilizando tanto la vía cerámica tradicional como las rutas de síntesis sol-gel, la primera etapa consistió en el cálculo de la dosificación necesaria de los respectivos precursores. Los precursores fueron dosificados para obtener 20 g de producto final o para obtener 10 g en el caso de las muestras geles. Las materias primas utilizadas en cada una de las composiciones, así como sus características más importantes se indican en los apartados correspondientes.

Con el empleo de estos métodos sol-gel se pretende mejorar la homogeneidad química del sistema precursor, al conseguir mezclar más íntimamente los elementos precursores a nivel atómico o molecular, lo cual repercute directamente en un aumento de la reactividad. El procedimiento empleado en la preparación de las muestras sol-gel se indica detalladamente en sus respectivos apartados.

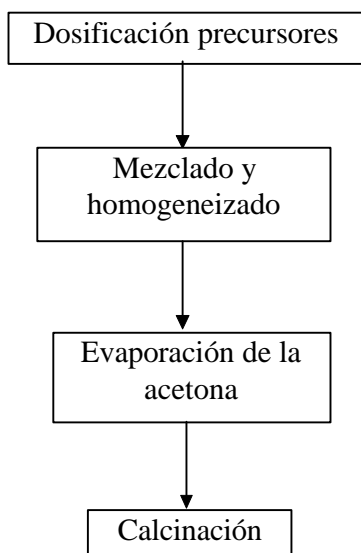
En la Figura 3.1 se esquematizan los métodos de síntesis empleados.

3.2 SECADO Y DISGREGACIÓN DE LAS COMPOSICIONES PREPARADAS.

Después de prepararse las composiciones cerámicas por homogeneización en un molino de ágata se dejó volatilizar la acetona utilizada como medio dispersante con el fin de preparar la mezcla precursora en forma de polvo para la reacción a elevadas temperaturas.

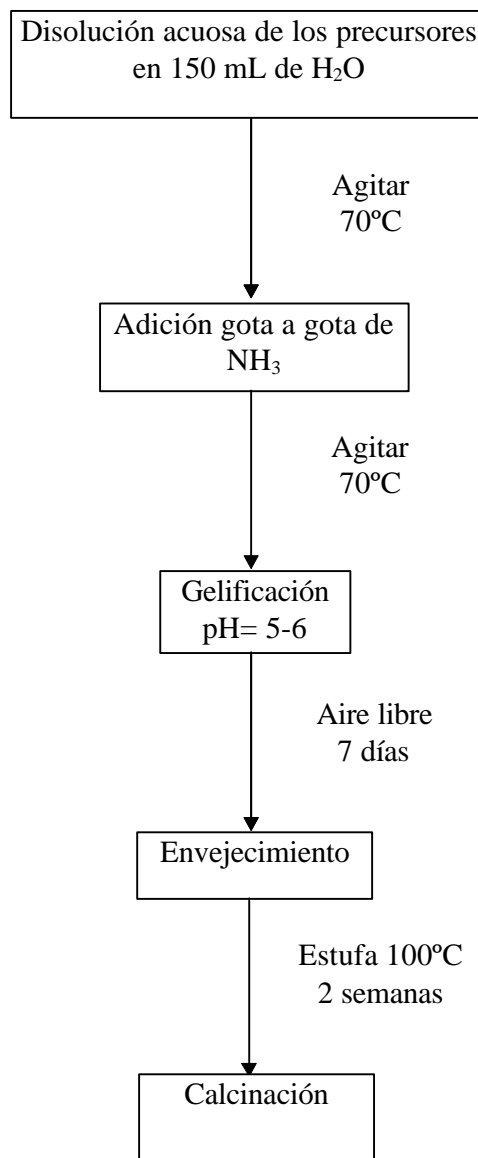
Las composiciones preparadas por la ruta sol-gel el secado de las muestras geles obtenidas fue diferente según el caso, indicándose en sus respectivos apartados. En general las muestras fueron secadas en estufa (Krowell-220 °C, DP1-1) o al aire.

MÉTODO CERÁMICO (CE).



a)

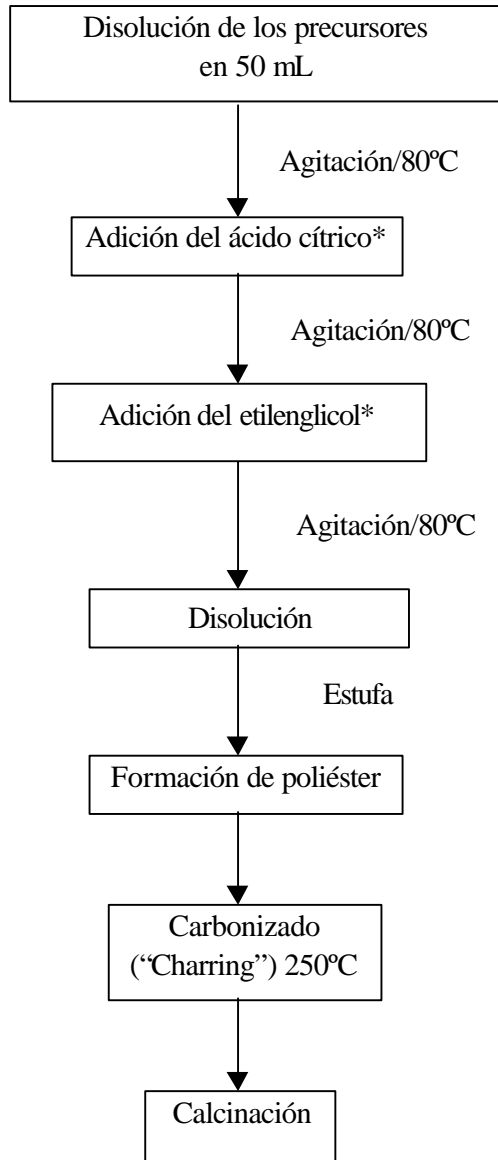
GEL COLOIDAL (GC).



b)

Figura 3.1 Diagramas de flujo de las diferentes vías de síntesis empleadas: a) método cerámico, b) método gel coloidal.

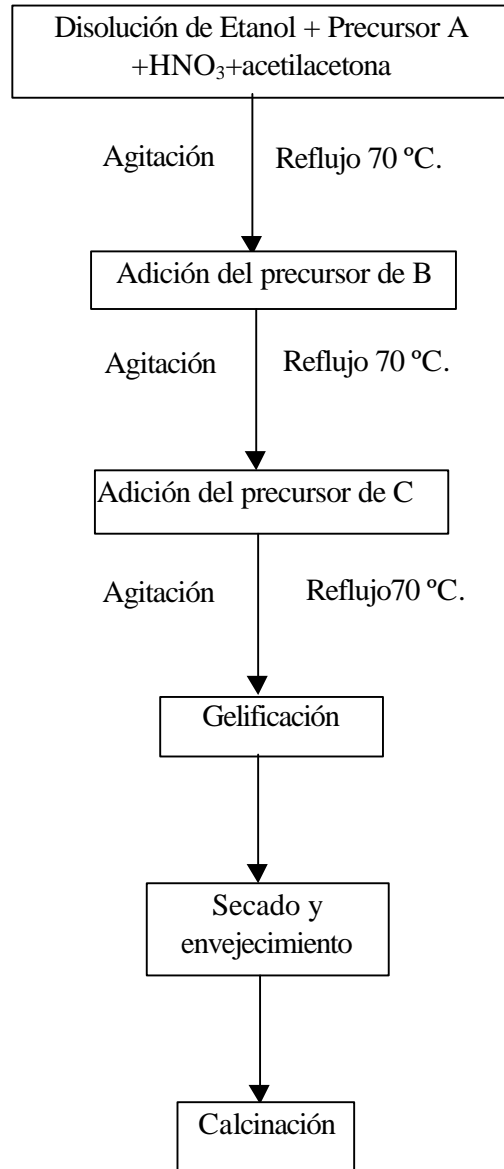
RESINA DE CITRATOS (CI).



* Relación 1:1 con los cationes.

c)

GEL POLIMÉRICO (GP).



Tiempos de reflujo en función de los periodos de prehidrólisis de los diferentes alcóxidos utilizados como precursores con el fin de engarzar las cinéticas de hidrólisis-condensación de los mismos.

d)

Figura 3.1 Diagramas de flujo de las diferentes vías de síntesis empleadas: c) método de la resina de citratos, d) método gel polimérico.

3.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS CRUDAS.

3.3.1 ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL (ATD) Y TERMOGRAVIMÉTRICO (TG).

La caracterización de las muestras mediante la técnica de Análisis Térmico Diferencial (ATD) es un método apropiado para el estudio de la evolución con la temperatura de diferentes fases cristalinas, así como para el seguimiento de la ruptura y formación de enlaces en el material que se sintetiza. Con el Análisis Termogravimétrico (TG) se estudian los procesos que conllevan variaciones de masa con la temperatura, ya sea ganancia o pérdida de peso de la muestra analizada. Así en las muestras preparadas en el presente estudio, tales variaciones de peso pueden deberse a la evaporación de disolvente, combustión de materia orgánica, descomposiciones de sales, etc.

La combinación de ambas técnicas (ATD/TG) junto con la difracción de rayos X del residuo resultante nos dará una valiosa información para el diseño del ciclo de calcinación adecuado en función de los objetivos del estudio en cuestión.

En el presente trabajo todas las muestras fueron estudiadas mediante análisis térmico diferencial (ATD) y termogravimétrico (TG) en un termoanalizador Perkin-Elmer con atmósfera de aire, en crisoles de platino, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en el intervalo de temperatura de 50-1.000 °C. La muestra de referencia utilizada fue la α -Al₂O₃.

3.3.2 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (IR).

La técnica de espectroscopía IR es muy útil para la identificación de determinados grupos químicos o entornos de coordinación presentes en los sólidos, por ello se analizaron por esta técnica todas las muestras crudas con el fin de analizar la naturaleza de los diferentes enlaces presentes en las mismas, así como el grado de desarrollo de la red polimérica en las muestras geles. Los espectros IR se obtuvieron en un espectrofotómetro Perkin-Elmer Modelo 2000, por el método de la pastilla de KBr, en el intervalo de 200 a 4.000 cm⁻¹, con el fin de poder observar las frecuencias correspondientes tanto a grupos inorgánicos (200 a 1.400 cm⁻¹), como a grupos orgánicos involucrados (1.500 a 3.700 cm⁻¹).

3.4 TRATAMIENTOS TÉRMICOS, CONFORMADO Y SINTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS.

En las muestras estudiadas como sistemas pigmentantes los polvos crudos fueron introducidos en crisoles de circón sin tapar y calcinados a 500 °C, 900 °C y 1.1000 °C con tiempos de retención de 12 h. para cada temperatura. El tratamiento térmico se realizó en un horno eléctrico muflado suministrado por Carbolite con resistencias de carburo de silicio y programador digital con 8 rampas y 8 valles, este horno lleva incorporado un controlador de velocidad de calentamiento que en nuestro caso se mantuvo en 10 °C/min.

Las diferentes composiciones preparadas para el estudio del sistema Pr-ZrO₂ estabilizada fueron introducidas en crisoles silico-aluminosos, sin realizar ninguna compactación de los mismos, y sometidas a una calcinación previa específica para cada sistema que viene detallada en cada capítulo. Posteriormente el polvo calcinado fue disgregado en un mortero de ágata, tamizado a 40 µm y prensado uniaxialmente a 250 Kg/cm² en una prensa hidráulica convencional utilizada para la preparación de pastillas de IR. Las pastillas así conformadas fueron sinterizadas a diferentes temperaturas (1.500 °C-1.600 °C) con tiempos de retención de 2 h. según el sistema en estudio tal como se refleja en los capítulos correspondientes. La sinterización se realizó en un horno de alta temperatura Nanneti con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

En el sistema Pr-ZrO₂ estabilizada con CaO se realizó un estudio de la evolución del sistema en función de la temperatura. Las muestras fueron calcinadas en crisoles de circón entre 500 °C-1.400 °C y tiempos de retención de 12 h a cada temperatura tal como se detalla en el apartado 7.1.3. Posteriormente se realizó el conformado en las mismas condiciones que se han descrito anteriormente y las pastillas conformadas se sinterizaron a 1.450 °C/24 h en dos ciclos de 12 h en un horno Carbolite, dejándose enfriar en el propio horno después de cada calcinación.

Para romper y disgregar los agregados formados tras la calcina, los polvos calcinados según los tratamientos térmicos anteriormente citados fueron homogeneizados y disgregados mecánicamente en un mortero de ágata.

En todas las calcinaciones las muestras se dejaron enfriar en el propio horno.

3.5 CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS CALCINADOS Y DE LAS MUESTRAS SINTERIZADAS.

Los polvos calcinados así como las muestras sinterizadas fueron caracterizados por difracción de rayos X, microscopía óptica y/o microscopía electrónica de barrido con microanálisis. Los polvos calcinados con propiedades pigmentantes se caracterizaron también por espectroscopía ultravioleta-visible (UV-VIS) y colorimetría CIE L*a*b*.

3.5.1 CARACTERIZACIÓN POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

Se utilizó esta técnica para resolver las distintas fases cristalinas presentes en las muestras a lo largo de su tratamiento térmico. Asimismo, esta técnica también fue utilizada para calcular el tamaño de cristalito de la circona estabilizada, la concentración relativa de dicha fase, y para determinar, mediante la utilización de los programas LSQC y POWCAL, los parámetros reticulares de la celda unidad de la circona.

En el sistema Pr-ZrO₂ estabilizada con CaO se realizó también en las muestras sinterizadas a 1.450 °C/24 h un análisis estructural por aplicación del método Rietveld.

3.5.1.1 Determinación de las fases cristalinas.

En el método del polvo cristalino (P. Debye y P. Scherrer 1.916 e independientemente por Hull en EE.UU.) se utiliza un material que está formado por diminutos cristales distribuidos, en principio, al azar en todas las orientaciones posibles. Este polvo cristalino se irradia con una radiación electromagnética y siempre habrá cristales en las posiciones adecuadas para satisfacer la ley de Bragg; es como si un monocristal se rotase en todas las posiciones posibles¹. Es un método de enorme utilidad en la identificación de materiales sólidos cristalinos y en el estudio de su comportamiento frente a diferentes agentes (temperatura, composición etc.), aunque presenta limitaciones en el análisis estructural, la facilidad de preparación de la muestra, el que todo el registro pueda realizarse en una sola experiencia y el proporcionar una medida precisa de los espaciados reticulares hkl son cualidades que compensan la limitaciones en el análisis de la estructura cristalina.

En el presente trabajo se obtuvieron por el método de polvo cristalino los difractogramas en el intervalo entre 10 y 70 °2θ. Los medidas se obtuvieron con un difractómetro Philips PW 1840 con radiación K_α del Cu y filtro de Ni, con velocidad de goniómetro de 0,05 °2θ/s, tiempo de recogida de cuentas por paso de 1 s (constante de tiempo) y con un voltaje de 40 kV y 20 mA de intensidad para las muestras del sistema Pr-ZrSiO₄ y para el sistema pigmentante Pr-ZrO₂ estabilizada.

Los datos para el resto de las muestras del sistema Pr-ZrO₂ estabilizada se obtuvieron con un difractómetro Siemens modelo D500 dotado de cátodo de cobre, filtro de níquel y monocromador de grafito en las mismas condiciones ya comentadas anteriormente.

Las pastillas sinterizadas se pasaron en un porta de vidrio en las mismas condiciones que los polvos.

Con el fin de comparar el grado de confinamiento de los cristalitos de circona estabilizada y el desarrollo de esta fase en las distintas vías de síntesis ensayadas en función de la temperatura se calculó el tamaño medio de cristalito de la circona estabilizada y la concentración relativa de circona estabilizada en los sistema Pr-ZrSiO₄ y Pr-ZrO₂ estabilizada con CaO.

3.5.1.2 Tamaño de cristalito.

El tamaño de cristalito se calculó usando el método de Scherrer:

$$D = \frac{K\lambda}{b \cos\theta} \quad (\text{ec. 3.1})$$

donde D es el tamaño de cristalito medio; λ es la longitud de onda de RX, que en nuestro caso es de 1,54178 Å; β es la mitad de la anchura total a mitad de altura del pico de difracción; θ es la posición goniométrica del pico de difracción en el punto medio de la anchura a la mitad de la altura del pico máximo y K es una constante cuyo valor es, normalmente, próximo a la unidad.

3.5.1.3 Concentración relativa de circona estabilizada.

La concentración relativa de la circona estabilizada se calculó mediante la medida de cuentas de DRX trabajando a velocidades lentas de goniómetro de 0,02 °2 θ /s, y sustrayendo las correspondientes al ruido de fondo evaluadas en los rangos de °2 θ anteriores al del pico considerado (hkl = 111). A la muestra con mayor número de cuentas obtenidas de la forma anteriormente indicada se le asigna el valor 100, expresándose la concentración del resto de muestra en relación a ésta.

3.5.1.4 Caracterización reticular.

3.5.1.4.1 MÉTODOS DE REFINAMIENTO DE CELDA UNIDAD.

Como medida para calibrar la entrada o no de dopantes en la red huésped y por la necesidad de conocer el volumen de la celda elemental de la fase cristalina en cuestión para el cálculo de la densificación alcanzada en las muestras (tanto en los polvos como en las muestras sinterizadas), se realizaron medidas de los parámetros de celda unidad de dichas fases. Las medidas fueron realizadas en polvos sobre portas de vidrio en los intervalos goniométricos de 10 a 80 °2 θ , con velocidad de goniómetro de 0,02 °2 θ /s. Para ello se medía la posición de los picos en el punto central de su anchura, a su altura media. Como

patrón interno se utilizó α -Al₂O₃ en una proporción del 40%. Los datos fueron tratados mediante los programas POWCAL para el refinamiento de los valores d (confrontados con el patrón interno) y el programa LSQC de refinamiento de los parámetros de la celda elemental. Este programa calcula los parámetros de celda cristalográficos comparando los valores refinadas de d con los valores estándar^{2,3,4}.

Ambos programas fueron desarrollados en el departamento de Química de la Universidad de Aberdeen⁵.

3.5.1.4.2 MÉTODO RIETVELD.

La determinación de la estructura de un cristal supone el establecer forma, tipo y tamaño de la celdilla unidad, así como el número de átomos en ella y posición de los mismos. Con esta información se sabe exactamente la estructura cristalina, la cual debe justificar todas las propiedades cristalográficas y cristal químicas conocidas del cristal objeto de estudio^{6,7}.

A partir de los datos de la geometría de la difracción, así como del estudio de las extinciones, se conoce la forma, tamaño y tipo de la celdilla. Una vez conocido el tipo de celdilla, el siguiente paso consiste en situar los átomos en la red, problema de diferente entidad dependiendo de la complejidad química de la sustancia.

Es conveniente considerar la frecuencia de los defectos cristalinos y su carácter aleatorio, siendo por tanto conveniente utilizar los resultados del análisis cristalográfico promedio de varios cristales de la misma sustancia, dado el elevado grado de automatización en la obtención de los datos y ulterior proceso de los mismos, existente actualmente.

Uno de los métodos más comúnmente empleados y que constituye la técnica estándar en el refinamiento de estructuras cristalinas a partir de datos de polvo es el Método de Rietveld^{8,9}.

El método de Rietveld está basado en el análisis de las "observaciones directas" que se obtienen en un diagrama (DRX) de polvo: el perfil completo del diagrama de difracción obtenido como un conjunto de "números de cuentas", y_{iobs} , para cada posición angular $2\theta_i$ ($i = 1...N$). Este método no utiliza ningún tipo de "reducción de datos" o correcciones previas del diagrama observado. Toda la información contenida en el diagrama de polvo se parametriza en un modelo que se trata de ajustar de forma que la diferencia entre los datos experimentales y los datos calculados con el modelo difieran lo mínimo posible.

El modelo completo para calcular el número de cuentas en la posición " i ", depende de un conjunto de parámetros que pueden dividirse en dos categorías:

1. Parámetros puramente estructurales: posiciones atómicas, factores de ocupación, factores de temperatura.

2. Parámetros de perfil, instrumentales o dependientes de la muestra particular utilizada: corrimiento cero del difractómetro, parámetros de forma del perfil, parámetros que describen la anchura a media altura, parámetros de celda, factores de escala, parámetros de orientación preferencial, parámetros que describen el fondo,...

Los índices de discrepancia actualmente utilizados en la literatura del método de Rietveld son varios R_p , R_{wp} , R_E , G.o.f., R_B ; aunque cuánto deben valer estos índices para considerar el modelo estructural como correcto no tiene solución por el momento de forma rigurosa.

En general, en la forma de presentar los resultados globales del ajuste con el método de Rietveld, se requiere la presentación de un dibujo completo del perfil del difractograma observado, del calculado, de la diferencia $y_{obs}-y_{cal}$ en cada punto del difractograma y la señalización de las posiciones de las reflexiones de Bragg. Este procedimiento es necesario para añadir la información que no está contenida en los valores de los índices de discrepancia anteriormente mencionados.

3.5.2 CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE Y EVALUACIÓN COLORIMÉTRICA CIEL*a*b*.

Las muestras calcinadas en polvo y las muestras esmaltadas fueron caracterizadas por espectroscopía ultravioleta-visible (UV-V), así como evaluadas colorimétricamente determinándose los parámetros CIEL*a*b*.

La obtención de los espectros ópticos de absorción de los pigmentos preparados es muy interesante porque las propiedades colorimétricas de estos pigmentos están condicionadas en gran medida por las transiciones electrónicas de los electrones de la capa f del praseodimio, por la simetría del entorno de coordinación del catión metálico (Pr^{+3} o Pr^{+4} en nuestro caso) en la estructura del pigmento, así como por la presencia de defectos cristalinos, entre otros factores. La diferente simetría del entorno de coordinación del praseodimio, incluyendo cualquier distorsión de este entorno, así como la mayor o menor fuerza del campo cristalino, es decir, la naturaleza y fuerza del enlace con los ligandos (iones óxido) pueden influir en la distribución de los niveles de energía de los cationes metálicos, provocando modificaciones o el desplazamiento de las bandas de absorción en los espectros de absorción y por tanto en el color obtenido.

En el presente trabajo la caracterización por espectroscopía óptica de absorción de los pigmentos calcinados (bien en polvo o bien esmaltados sobre plaquetas cerámicas convencionales) se ha realizado en un espectrofotómetro Lambda 19 de Perkin Elmer en un intervalo de longitudes de onda entre 200 y 1.400/1.600 nm.

Por otra parte, con el mismo espectrofotómetro se realizó la evaluación colorimétrica de los pigmentos calcinados (en polvo o esmaltados) por el método de la reflectancia difusa. El espectrofotómetro lleva incorporado un iluminante estándar que permite obtener el espectro de reflectancia difusa así como los parámetros $L^*a^*b^*$ siguiendo la convención recomendada por la CIE (Commission Internationales de l'Eclairage)¹⁰. En este método, L^* es el eje de luminosidad (negro (0) → blanco(100)), a^* es el eje verde (-) → rojo (+) y b^* es el eje azul (-) → amarillo (+).

El método incorporado por el equipo permite obtener también los valores triestímulo XYZ, con los que en determinadas composiciones se calcularon las coordenadas cromáticas (x, y) y se dedujo la longitud de onda dominante (λ) utilizando el diagrama cromático de la CIE.

3.5.3 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL POR MICROSCOPIA ÓPTICA Y POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO CON MICROANÁLISIS.

Tanto los polvos calcinados, como las pastillas sinterizadas y enresinadas y púlidas fueron caracterizadas microestructuralmente por microscopía óptica y/o microscopía electrónica de barrido (MEB) con microanálisis de energías dispersivas de rayos X (AXDE).

3.5.3.1 Microscopía óptica.

El empleo de la microscopía óptica en la caracterización de las muestras puede darnos una información muy útil sobre la morfología, homogeneidad y distribución de las fases cristalinas, tamaño de agregados o aglomerados de partículas, existencia de segregaciones cristalinas, etc. El conocimiento de estas variables microestructurales sirve de ayuda importante en la interpretación de los diferentes resultados (diferente reactividad y/o rendimiento colorimétrico) obtenido tras el tratamiento térmico de las muestras.

Las muestras en polvo fueron desagregadas y preparadas en placa de vidrio para su observación, mientras las pastillas sinterizadas se observaron una vez enresinadas y púlidas, antes de efectuarse los ensayos de indentación. Se utilizó para ello un microscopio Olympus BH-2UMA y se realizaron fotografías de las muestras observadas a 200 aumentos.

3.5.3.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB).

Mediante el empleo de las técnicas de microscopía electrónica se puede tener un conocimiento microestructural más profundo de las muestras, siendo posible por ejemplo determinar la morfología de las fases cristalinas y amorfas, la proporción cuantitativa de las mismas, la magnitud de las cristalizaciones, su geometría y orientación, la distribución espacial de las fases mineralógicas y el gradiente de composición química y de fases, en masa y en superficie si se usan simultáneamente técnicas de microanálisis incorporadas al microscopio electrónico.

En el presente trabajo se ha hecho uso de la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB) tanto para el estudio de los polvos calcinados como de las pastillas sinterizadas. El microscopio electrónico de barrido utilizado ha sido el microscopio de los Servicios Centrales de la Universidad de Valencia (H-2000 de Hitachi) y el de los Servicios Centrales de la Universidad Jaume I (Leica, Leo440). Las condiciones de operación para la observación de la microestructura de las muestras fueron: voltaje de aceleración= 10-20 kV, intensidad de sonda = 150-500 pA.

Las muestras en polvo se depositaron en portamuestras de aluminio y posteriormente se sombrearon con grafito mediante la técnica de “sputtering”. Las muestras

sinterizadas y montadas sobre matriz epoxi se pulieron con diferentes abrasivos y más finamente con una pasta de diamante hasta conseguir brillo especular, posteriormente se sombrearon igual que los polvos con grafito. Después de ser sombreadas las diferentes muestras se sometieron a la acción de una corriente de aire comprimido para eliminar las partículas no adheridas al portamuestras y el posible polvo o impurezas por la exposición al aire ambiental, a fin de evitar problemas con el sistema de vacío del microscopio y errores de interpretación.

3.5.3.3 Análisis de rayos X por dispersión de energías (AXDE).

Esta técnica se basa en la detección directa de los elementos químicos por la energía de la radiación X emitida. Un detector de Si(Li) con ventana de Be de 0.0003 pulgadas recoge prácticamente el 100% de la emisión de rayos X en el intervalo espectral de 2.5-15 keV, en el que aparecen casi todos los elementos que se encuentran en los compuestos inorgánicos.

Por otro lado, el microanálisis de rayos X (AXDE) tiene la posibilidad de hacer mapas de contenido (“mappings”) de distribución de cada elemento que permite determinar los coeficientes de participación de los dopantes introducidos en una red huésped^{11,12}.

Los análisis cuantitativos de las muestras se realizaron con la microsonda (Oxford) que va incorporada al microscopio (Leica, Leo440), obteniéndose el microanálisis de rayos X por dispersión de energías (AXDE) en los puntos de interés. Esto nos permitió estudiar la homogeneidad, distribución y proporción de los elementos detectados.

Las condiciones de operación en microanálisis (AXDE) de las muestras calcinadas fueron: voltaje de aceleración= 20 kV, intensidad de sonda = 500-1.000 pA.

3.5.4 CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA RAMAN.

Así como en el infrarrojo se mide la luz absorbida por el sistema, cuya energía se utiliza en dar el salto espectroscópico, en Raman lo que se mide es la luz dispersada después que la molécula ha cedido o tomado la energía correspondiente al salto espectroscópico. La luz dispersada por la molécula tendrá tres componentes:

a) Dispersión Rayleigh, o elástica, en la que la luz ni toma ni cede energía al sistema y por tanto, posee la misma frecuencia de la luz excitatriz, ν_{ex} .

b) Dispersión Raman-Stokes, en la que la luz ha cedido energía a la molécula y, por tanto, sale con una frecuencia menor, $\nu = \nu_{ex} - \nu_m$.

c) Dispersión Raman-antiStokes, en la que la luz ha tomado energía de la molécula y, por tanto, sale a una frecuencia mayor, $\nu = \nu_{ex} + \nu_m$.

Para que una rotación o una vibración molecular den lugar a línea Raman es preciso que en la rotación o vibración correspondiente haya variación en la polarizabilidad de la molécula.

La técnica de espectroscopía Raman y el infrarrojo son dos métodos bastante complementarios, y son útiles para la determinación de estructuras moleculares. También la espectroscopía Raman se utiliza para el seguimiento en cambios composicionales en disoluciones sólidas.

La espectroscopía Raman han sido muy utilizada para el estudio de circona parcialmente estabilizada (PSZ), circona completamente estabilizada (FSZ), circona monoclinica, así como para el estudio de las transiciones de circona cúbica y/o tetragonal a monoclinica^{13,14}. Los estudios cuantitativos realizados en el polimorfo cúbico son escasos debido a la dificultad que presenta su espectro Raman: pocas bandas, sin una clara definición y con un importante ruido de fondo que disminuye al aumentar la frecuencia¹⁵. Dicho espectro se caracteriza por un hombro ancho entre 530-670 cm⁻¹ además del elevado ruido de fondo¹⁶.

En el presente trabajo se utilizó la espectroscopía Raman para la identificación de los diferentes polimorfos en las muestras sinterizadas en el sistema Y-ZrO₂, con el fin de discernir las fases cúbica y tetragonal, cuya distinción no resulta sencilla únicamente a partir de DRX.

Los espectros Raman se obtuvieron en el mismo espectrofotómetro que los IR, con un accesorio para tal efecto, a saber, modelo 2000 NIR FT-Raman con un láser Nd:YAG PSU (disolución sólida de Neodimio en la red del granate de itrio-aluminio).

3.6 ESMALTADO Y CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS ESMALTADAS.

Con el fin de evaluar como pigmento cerámico los materiales obtenidos se procedió a esmaltar dichos colores en una frita transparente tradicional. La composición de la frita se indica en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1 Composición de la frita.

% en peso		% en peso	
Na₂O	2	PbO	9
K₂O	5	Al₂O₃	8
CaO	1	B₂O₃	11
ZnO	1	SiO₂	63

La mezcla del esmalte (frita + 5% de color + 5% de caolín) junto con la cantidad de agua necesaria para obtener una viscosidad adecuada fue molturada y homogeneizada en un molino de bolas durante 15 minutos a 1.000 rpm. La barbotina de esmalte fue depositada, por el procedimiento tradicional de esmaltado por inmersión, sobre un soporte cerámico de pasta blanca para revestimiento cerámico. La placa se coció a 1.000 °C/1h. con gradiente térmico de subida de 10 °C/min en el horno Nannetti.

Con el fin de comprobar la coloración ligada al sistema Pr-ZrO₂ se esmaltaron con un 20% de color y en las mismas condiciones anteriormente descritas las muestras correspondientes.

Tras el esmaltado las muestras fueron caracterizadas por espectroscopia óptica UV-V y evaluadas colorimétricamente siguiendo la misma metodología e instrumentación descrita en el apartado 3.5.2. Las muestras esmaltadas con un 20% de color fueron además caracterizadas por DRX.

3.7 MEDIDAS DE DENSIDAD.

Se realizaron medidas de densidad de las pastillas sinterizadas diferentes temperaturas aplicando el principio de Arquímedes.

Conocido el valor de las densidades, se calculó el porcentaje de densificación, al relacionar el valor experimental obtenido para la densidad con el valor teórico del mismo. La densidad teórica se calculó dividiendo la masa, calculada en función de la composición formulada en cada muestra, entre el volumen, calculado éste a partir del volumen de la celda unidad obtenido por refinamiento (con los programas POWCAL y LSQC) de los valores obtenidos en la difracción de rayos X para las muestras.

Para el cálculo de la masa se tiene que considerar las diferentes composiciones formuladas:

a) muestras sin praseodimio (X_aO_b)_x (ZrO₂)_y donde x:y es la relación molar X_aO_b:ZrO₂.

b) muestras con praseodimio (X_aO_b)_x (ZrO₂)_y (Pr₂O₃)_{0,05}

a y b son los subíndices correspondientes según la formulación de cada óxido para X= Ca, Y y Mg.

La densidad teórica se calculó de la siguiente manera:

a) muestras sin praseodimio

$$r_{teórica} = \frac{xM(X_aO_b) + yM(ZrO_2)}{N_A} \cdot Z \cdot V^{-1} \quad (\text{ec. 3.2})$$

b) muestras con praseodimio

$$r_{teórica} = \frac{xM(X_aO_b) + yM(ZrO_2) + 0.05M(Pr_2O_3)}{N_A} \cdot Z \cdot V^{-1} \quad (\text{ec. 3.3})$$

Donde: V= volumen en Å³ de la celda elemental calculado como se ha dicho anteriormente.

N_A= Número de Avogadro.

M= Masa fórmula.

10^{-24} (Factor de conversión) $\text{cm}^3/\text{\AA}^3$

Z= número de moléculas que se consideran que hay, formalmente, en la celda elemental de circona.

El % de densificación (d) se calculó de la siguiente manera:

$$d = \frac{r_{\text{experimental}}}{r_{\text{teórica}}} \cdot 100 \quad (\text{ec. 3.4})$$

3.8 MEDIDAS DE MICRODUREZA VICKERS (H_V).

Si a un objeto duro y de pequeñas dimensiones (indentador), situado sobre la superficie plana de un material frágil, se le somete a cargas crecientes, en la zona cercana al punto de aplicación de la carga, el material sufre primero una deformación elástica y, posteriormente plástica. Si en este momento se retira la carga, la deformación residual permanece y es posible calcular la dureza del material a partir de las dimensiones de la huella debida a esta deformación:

$$H = \frac{P}{S} \quad (\text{ec. 3.5})$$

donde P es la carga aplicada y S es la superficie de la huella.

Si se aumenta la carga aplicada, se llega a producir la fractura del material de forma dependiente de la geometría del indentador. La proporción relativa de deformación plástica y fractura, viene determinada por la tenacidad del material. Así pues, el método de la indentación puede utilizarse para la determinación de ésta. Los indentadores más utilizados son el Knoop, una pirámide cuya base es un rombo y Vickers, una pirámide de base cuadrada.

En la medida de la microdureza, el rango de las cargas de indentación P que se pueden utilizar está limitado por varios factores. en primer lugar, como la indentación es pequeña, el error en la medida de sus dimensiones es grande. En segundo lugar, como hay una estrecha relación de la dureza H con el módulo de Young E, el recubrimiento elástico tiende a disimular el ribete de la indentación, impidiendo una medida precisa. La fractura radial es otra complicación que aunque no impide una medida precisa de la indentación, dificulta la interpretación de la medida.

En este trabajo se ha utilizado un indentador Vickers. En el test de microdureza Vickers, un indentador piramidal de diamante se comprime contra la superficie del metal (clásicamente es un test metalográfico) bajo una carga de W kg midiéndose la longitud de la diagonal de la muesca de indentación obtenida como promedio de los valores de varios ensayos (d en mm). Cuando se maneja este tipo de indentador, la práctica indica que sólo deben emplearse intervalos de P entre 0,5 y 5 N. La microdureza Vickers (H_V) se define, tal como se ha comentado anteriormente, como:

$$H_v = \frac{W}{\text{área de indentación}} \quad (\text{ec 3.6})$$

En nuestro caso se utilizó un microdurómetro Matsuzawa, con una carga máxima de indentación de 1 kg. El indentador piramidal tiene un ángulo de 136° entre las caras opuestas de la pirámide y de 146° entre vértices opuestos. A partir de consideraciones geométricas, esto significa que el área piramidal de indentación es mayor que el área proyectada en la indentación en una relación 1: 0,9272. Por tanto:

$$H_v = \frac{0,9272W}{\text{área proyectada}} = 1,8544 \frac{W}{d^2} \quad (\text{ec. 3.7})$$

donde el valor se expresa en Kg/mm².

En la realización de los ensayos de indentación y para evitar cualquier irregularidad superficial, las muestras fueron montadas previamente sobre una resina epoxi y posteriormente pulidas en una pulidora tipo Metalograf, que utiliza discos abrasivos de corindón de distintos tamaños de grano. Tras el pulido, las muestras fueron esmeriladas con una pasta de diamante “diamet” suministrada también por Metalograf.

Se aplicaron diferentes cargas entre 100-500 g durante 25 segundos y los valores de microdureza son valores promedio entre los obtenidos en 5-10 indentaciones sobre la misma muestra y carga.

3.9 MEDIDAS ELÉCTRICAS.

La caracterización eléctrica se llevo a cabo por espectroscopía de impedancia compleja sobre pastillas del orden de 1,5 cm de diámetro y 1,5-2,5 mm de espesor, sinterizados a la temperatura deseada y electrodados posteriormente.

Las pastillas fueron electrodadas, es decir, se depositaron electrodos metálicos sobre sus dos caras, pintándolas con varias capas de una capa compuesta por polvo metálico y un disolvente orgánico (que se evapora en el secado).

El conductor a emplear en el electrodo depende del intervalo de temperatura en el cual se quieran realizar las medidas, de acuerdo con la Tabla 3.2. Si se superan los máximos indicados, el metal puede difundirse por la muestra, dando lugar a un cortocircuito a través de la misma. Por esta razón, para el presente trabajo se consideró más adecuado realizar el electrodo con platino.

Sobre ambas caras de la pastilla se aplicaron con un pincel capas de pasta de platino. Se pusieron 1 día a 100 °C en una estufa para su secado y posteriormente se calcinó la pastilla electrodoada. En esta etapa de calcinación, la velocidad de calentamiento debe ser lenta, para evitar que las dilataciones bruscas provoquen el desconchado del electrodo. La rampa de calentamiento fue la siguiente: 1 °C/min. hasta 95 °C, después se aumento la velocidad de calentamiento a 2 °C/min hasta la temperatura de 800 °C, manteniéndose a esta temperatura durante una hora.

Tabla 3.2 Resistencia a la temperatura de los diferentes electrodados con metales.

MATERIAL	T máxima (°C)
grafito	500
plata	500
platino	1.500
oro	850

Una vez sacadas del horno se comprobó que entre puntos de una misma superficie, la resistencia fuera inferior a 10 Ohmios. La pastilla se dispone en una célula electroquímica de acuerdo con el esquema siguiente: (aire) P_{O_2} , Pt/electrolito/Pt, P_{O_2} (aire). Para ello, las muestras electrodadas se colocaron en un portamuestras con electrodos de platino en el seno de un horno tubular eléctrico, cuya temperatura se mantiene constante en los diferentes rangos térmicos de medida, y pudiendo alcanzar una temperatura máxima de 1.000 °C; el sistema de medida se mantiene refrigerado por una corriente de agua.

Las muestras electrodadas fueron sometidas a un estudio de la conductividad y/o de resolución del espectro de impedancia compleja, mediante un medidor de impedancias de baja frecuencia 5 Hz-13MHz HP4192A de Hewlett Packard en el intervalo de temperaturas de 300 °C (o 500 °C) a 1.000 °C estabilizando la temperatura durante 5 minutos antes de la toma de datos. Mediante el analizador digital de frecuencias HP4192A fueron obtenidos los análisis de respuesta de impedancia compleja, evaluados mediante un programa ASP. (Auto Sequence Program). El HP4192A desarrolla medidas muy precisas de capacitancia y del valor de D (factor de disipación) de los dispositivos de ensayo, mediante el uso de su función de compensación para eliminar errores debidos a la desviación de admitancia y a la impedancia residual de la instalación de ensayo. La utilización del programa ASP permite al instrumento trabajar mediante una función de programación interna; el HP4192A puede realizar medidas C-D, calcular constantes dieléctricas y obtener características de frecuencia y gráficos de arco “cole-cole” sin necesidad de computador externo. El sistema de analizador digital de respuesta utilizado reduce significativamente el tiempo de evaluación respecto del sistema de puente autoequilibrado.

A partir de los gráficos “cole-cole” (componente imaginaria de la impedancia frente a la componente real, en Ohmios) obtenidos para cada muestra a diferentes temperaturas, y más concretamente del punto de corte de cada semicirculo con el eje real se puede conocer, por separado, la resistencia eléctrica correspondiente al interior de grano (bulk) y al borde/frontera de grano (grain boundary). Asimismo, a partir de los valores de la resistencia eléctrica, si se conoce la superficie de los electrodos depositados sobre las dos caras de la pastilla y el material está bien sinterizado, puede deducirse el valor de la conductividad correspondiente a cada contribución y/o la total, el cual ya es independiente de la geometría. En el presente trabajo, dada la geometría tan irregular del electrodado, en algunos casos, fue imposible realizar tal estimación.

Teniendo en cuenta que la resistencia eléctrica, al igual que la conductividad, es un proceso térmicamente activado, entonces sigue una distribución de Boltzmann:

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_0} e^{\frac{-E_a}{KT}} \quad (\text{ec. 3.8})$$

donde R es la resistencia eléctrica, $1/R_0$ es el factor pre-exponencial, E_a es la energía de activación para el proceso de conducción, K la constante de Boltzmann, y T la temperatura de ensayo. Tomando logaritmos la expresión toma la forma:

$$\ln\left(\frac{1}{R}\right) = \ln\left(\frac{1}{R_0}\right) - \frac{E_a}{KT} \quad (\text{ec. 3.9})$$

Por tanto, representando gráficamente $\ln(1/R)$ frente a $1/T$ (o frente a $1.000/T$), deben de obtenerse rectas a partir de cuya pendiente es posible calcular el valor de la energía de activación.

3.10 BIBLIOGRAFÍA.

- ¹ L.V. Azaroff, W.J. Buerger, *The powder method in X-ray Crystallography*, de Mc Graw-Hill Book, Co., New York, 1958.
- ² ASTM card, Zircon, 6-0266.
- ³ ASTM card, tetragonal ZrO₂, 17-923.
- ⁴ ASTM card, cubic ZrO₂, 27-997.
- ⁵ R.A. Howie, H.F. Taylor, POWCAL and LSQC computer programs. Department of Chemistry, University of Aberdeen, UK, 1895.
- ⁶ Crystal Data, Determinative Tables (Eds. J. D. G. Donnay, g. donnay, E. G. Cox, O. Kennard M. V. King). Am. Crystallography Assoc., 1963.
- ⁷ R.W.G. Wyckoff, *Crystal Structures 2. de.*, Interscience, New York, 1963.
- ⁸ H.M. Rietveld. "*Line Profiles of Neutron Powder-Diffracton peaks for Structure Refinement*", Acta Crystallogr., 22, 151-152, 1967.
- ⁹ H.M. Rietveld, J. Applied Crystallogr., 2, 65-71, 1969.
- ¹⁰ CIE, *Reccommendations on Uniform Colour Spaces, color Difference Equations, Psychometrics Colour terms*. Supplement nº2 of CIE Publ. Nº15 (E1-1.31) 1971, Bureau Central de la CIE, Paris, 1978.
- ¹¹ G. Monrós, J. Carda, M.A. Tena, P. Escribano, J. Alarcón, *Synthesis of ZrO₂-V₂O₅ Pigments by sol-gel Methods*, Br. Ceram. Soc., 6, p. 67, 1990.
- ¹² F.J. Pyerson, "*Microstructure and Mineral Chemistry of Synroe-D*", J. Am. Ceram. Soc., 66, 9, 629-636, 1983.
- ¹³ J.C. Hamilton and A.s. Nagelberg, J. Am. Ceram. Soc., 67, 686, 1984.
- ¹⁴ R.H. Dauskardt, D. K. Veirs and R.O. Ritchie, J. Am. Ceram. Soc., 72, 1124, 1989.
- ¹⁵ C.Perry, D. Liu and R. Ingel, J. Am. Ceram. Soc., 68, C-184, 1985.
- ¹⁶ C.G. Kontoyannis, M. Orkoula, "*Quantitative determination of the cubic, tetragonal and monoclinic phases in partially stabilized zirconias by Raman spectroscopy*". J. Mat. Sci., 29, 5316-5320, 1994.

4. SISTEMA Pr-ZrSiO₄.

4.1 INTRODUCCIÓN.

A lo largo de la historia se han ido desarrollando toda una serie de pigmentos amarillos, a saber: pigmento de vanadio-circona, de vanadio-estaño, amarillos de Cd, de antimonio de Pb, etc. El pigmento de praseodimio-circón surge a partir de la necesidad de obtener un color amarillo limpio y brillante¹, características de las que carecían los pigmentos anteriormente mencionados. El desarrollo de pigmentos conteniendo praseodimio ha sido posible gracias al progreso y avance en la química de tierras raras, desarrollado entre 1.950 y 1.960, que hizo posible la obtención de óxido de praseodimio con niveles de rentabilidad aceptable.

Ya en 1.952 se obtuvieron pigmentos amarillos de circón con tierras raras y conteniendo praseodimio. Se trabajó con el llamado Didym que es una mezcla de praseodimio y Neodimio. Más tarde en 1.956 se desarrollaron algunos pigmentos amarillos de circonio usando tierras raras (La, Ce,...) mezcladas con NaCl y Na₂MoO₄ como mineralizadores². Este estudio era el primero en indicar que sólo era posible conseguir un color amarillo limpio y brillante a partir del óxido de praseodimio libre de otras tierras raras, ya que el lantano y cerio tienden a palidecer el color, mientras que el neodimio altera el tono del colorante.

Estos colores fueron descubiertos por Seabright^{3,4} y de los estudios realizados se desprendería la necesidad de utilizar mineralizadores para producir un color más intenso, aunque la intensidad era limitada, y más de un 5% de óxido de praseodimio ya no producía un aumento de la misma.

Booth y Peel realizaron un estudio empírico sobre las condiciones óptimas de síntesis⁵ del pigmento amarillo de praseodimio en circón, concluyendo lo siguiente: el tono amarillo aumenta al aumentar el contenido de Pr₆O₁₁, la intensidad aumenta al aumentar la cantidad de NaF, el tono amarillo consigue un máximo de intensidad para cantidades equimoleculares de ZrO₂ y SiO₂ y la mejor temperatura de calcinación estaría entre 1.200 °C y 1.300 °C/1h.

Algunos estudios indican que en los pigmentos basados en la estructura del circón el ion dopante debe estar presente en el momento de la formación del mismo por reacción de los óxidos precursores^{6,7}. Batchelor⁸ indica que para conseguir un buen pigmento son necesarios tres iones como mineralizadores: un alcali, fluoruros y otro haluro (cloruro o bromuro).

Si comparamos el pigmento amarillo de praseodimio-circón con otros pigmentos amarillos, observamos (ver Figura 4.1) como difiere del pigmento de estaño-vanadio y del de vanadio-circona por ser más limpio y brillante que ellos. Tiene una tonalidad rojiza menor que el de estaño-vanadio y menor tonalidad parda que el de circonia-vanadio. El amarillo de praseodimio-circón alcanza su máxima reflexión a partir de 560 nm⁹ y tiene menores cambios de reflexión en los intervalos verde y rojo que los otros pigmentos

amarillos. Además, este amarillo nos permite obtener buenas coloraciones verdes, mejores que las del pigmento vanadio-circón, al mezclar el pigmento amarillo de praseodimio circón con el azul de vanadio-circón.

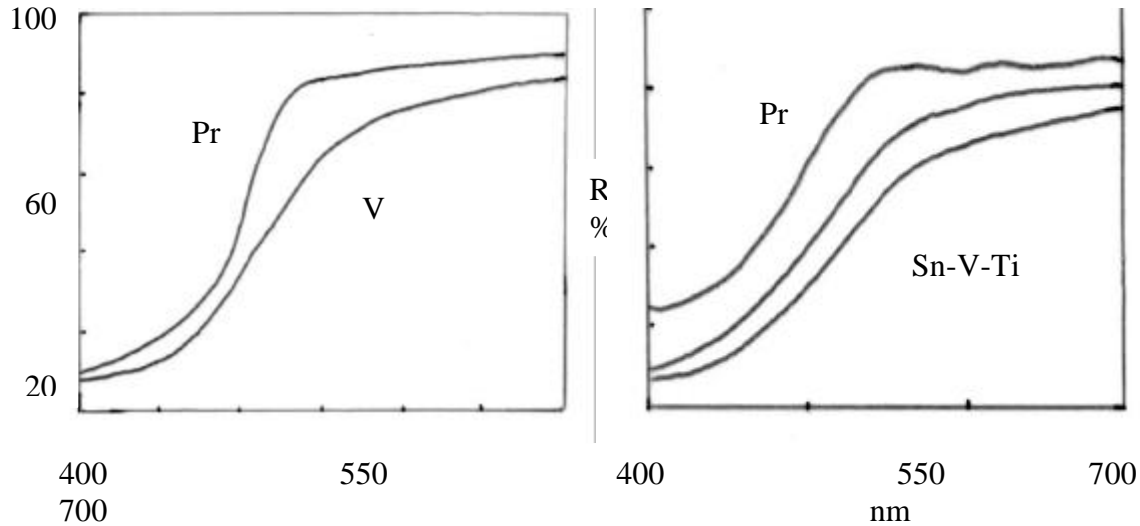


Figura 4.1 Comparación de las curvas de reflectancia (R) del amarillo de praseodimio-circón frente a otros amarillos. Pr: pigmento amarillo de praseodimio-circón, V: pigmento amarillo de vanadio-circona, Sn-V: pigmento amarillo de estaño-vanadio, Sn-V-Ti: pigmento amarillo de estaño-vanadio-titanio.

El pigmento amarillo de praseodimio en circón está relativamente poco estudiado y aún hoy día no está claro cuál es el desarrollo de las reacciones que tienen lugar para la formación del mismo.

R.A. Eppler¹⁰ estudia el mecanismo de reacción de algunos pigmentos utilizados en cerámica basados en la estructura del circón, entre ellos el sistema que nos ocupa. Para la formación del pigmento parte de una mezcla de SiO₂ y ZrO₂, mineralizadores y una fuente de praseodimio (ion dopante). El ion dopante debe estar presente al mismo tiempo que se forma el circón a partir de los óxidos de partida porque de lo contrario no se obtiene el pigmento de praseodimio-circón.

Con el fin de estudiar el proceso de formación del pigmento, Eppler utiliza el método del trazador inerte que permite seguir el progreso de la reacción dado el cambio de color que acompaña al proceso (efecto Kirkendall): las fases reaccionantes ZrO₂ y SiO₂ se separan físicamente por un marcador inerte (alambre de Pt, Figura 4.2) en el crisol durante la calcinación y se desarrollan experimentos en los que se adiciona a una o a ambas alguno o ambos de los restantes componentes (Pr₆O₁₁ y la mezcla mineralizadora NaF + NH₄Cl). Los resultados indican:

i) la formación del circón en la interfase del lado de la circona en todos los experimentos excepto cuando el óxido de praseodimio y los mineralizadores se concentran únicamente en la capa de circona.

ii) la concentración de óxido de praseodimio en la capa de SiO₂ provoca una mayor capa de producto amarillo independientemente de la localización de los mineralizadores, los cuales deben estar presentes para la formación del pigmento.

iii) es necesario la presencia del óxido de praseodimio o del mineralizador en la capa de sílice para que se produzca el pigmento.

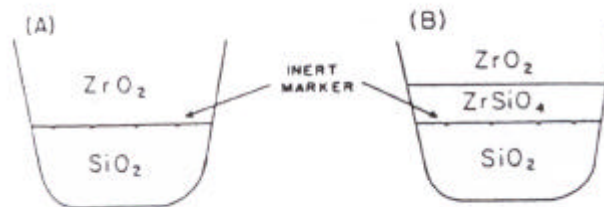
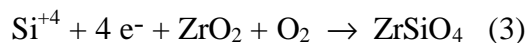
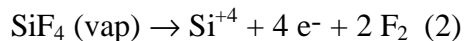
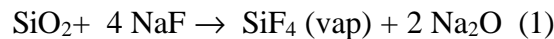


Figura 4.2 Esquema del experimento con marcador inerte de Eppler: (a) antes de la reacción, (b) después de la reacción.

A partir de estos resultados el autor postula dos modelos de reacción para el sistema:

1. El modelo de difusión propone que tras la formación del tetrafluoruro de silicio (reacción 1) en la fase silíceas, el vapor reacciona con el circonio colocando iones silicio y electrones en los defectos de la red (reacción 2) y, por último, los iones silicio y los electrones se difunden a través de la capa de circonio para reaccionar con la circonio (reacción 3):



los estudios que estos autores hacen para el sistema del rosa de hierro en circonio, sobre el espesor de interfase rosa obtenida en función del tiempo de retención a temperatura constante abogan por este modelo.

2. El modelo de transporte en fase vapor en el que se postula que el tetrafluoruro de silicio y el oxígeno pueden pasar a través de los poros de la capa de circonio formado y reaccionar en la interfase con la circonio:



la morfología porosa del circonio avala este modelo.

Para el sistema que nos ocupa con praseodimio como ion dopante, el hecho que la reacción sea favorecida cuando el óxido de praseodimio está concentrado en la capa de sílice, sugiere que éste también reacciona con el mineralizador y es transportado al sitio de la reacción en fase vapor, aunque los autores¹⁰ no plantean ninguna ecuación al respecto. El hecho de que la capa de circonio obtenida sea mucho más delgada que en otros sistemas semejantes indica que la reacción es más lenta que en estos otros sistemas aunque tampoco profundizan más en relación a la cinética de la misma.

En cualquier caso es de interés comentar que este autor no presenta un mecanismo de formación del amarillo de praseodimio, al que considera una disolución sólida de praseodimio en circón, sino que plantea un modelo de reacción para la formación del circón a partir de circona y sílice en presencia de NaF; sin tener en cuenta para nada el óxido de praseodimio y simplemente indicando que éste puede reaccionar con el mineralizador sin especificar cómo esto puede ocurrir. Otros mecanismos¹¹ han sido propuestos para el caso concreto del pigmento de vanadio-circón cuyos resultados no son extrapolables al pigmento que nos ocupa, por lo que no tenemos en la literatura estudios al respecto.

En cuanto a la naturaleza del pigmento, éste se considera tradicionalmente¹² una disolución sólida del Pr⁺³ en la estructura del circón, donde el Pr⁺³ reemplazaría al Zr⁺⁴. La electroneutralidad puede ser conseguida de dos maneras, mediante vacantes aniónicas en la red o sustituyendo parcialmente el oxígeno por aniones fluoruro. En este último caso el fluoruro juega un papel estructural mientras que en el primer caso solamente actúa como mineralizador.

Estudios basados en medidas de parámetros reticulares¹³ confirman la formación de la disolución sólida, aunque la valencia del praseodimio (+3 o +4) y la posición del mismo no queda bien determinada^{14,15}. Investigaciones más recientes¹⁶, basándose en valores de parámetros reticulares, consideran al pigmento amarillo de praseodimio-circón como una disolución sólida en la que el praseodimio (básicamente Pr⁺⁴, aunque no se descarta la posibilidad de que exista Pr⁺³) ocupa las posiciones dodecaédricas del Zr⁺⁴, detectándose en las capas más externas de las partículas del pigmento un enriquecimiento en praseodimio.

Quedan por tanto una serie de cuestiones pendientes acerca del pigmento amarillo de praseodimio-circón, tales como el papel que desempeñan los fluoruros, la naturaleza del pigmento o la valencia del praseodimio en el dopado.

El objetivo del presente trabajo es la síntesis del pigmento amarillo de praseodimio en circón por el método tradicional cerámico así como por otros métodos no convencionales (métodos sol-gel), novedosos en la síntesis de este pigmento (no se han encontrado referencias bibliográficas al respecto) e investigar el mecanismo de formación así como la naturaleza del pigmento.

4.2 MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.

Los métodos utilizados en la preparación de las muestras fueron: método cerámico, método gel coloidal y gel polimérico. Se prepararon dos muestras de cada una de las vías. Para estudiar la influencia del mineralizador en el sistema se añadió a una muestra de cada método NaF. Las composiciones estudiadas se presentan en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1 Composiciones de las muestras.

Composición	Relación Molar			
	ZrO ₂	SiO ₂	Pr ₂ O ₃	NaF
A	0,9	1	0,05	--
B	0,9	1	0,05	0,2

4.2.1 MÉTODO TRADICIONAL CERÁMICO.

En este método la dosificación de los componentes fue mezclada y homogeneizada en medio acetona en molino de bolas, fabricado en ágata, tipo planetario. La acetona de la mezcla se dejó evaporar a temperatura ambiente y el material resultante fue sometido a tratamiento térmico previamente diseñado para cada caso.

Los productos que se utilizaron como precursores de cada uno de los componentes fueron los siguientes:

Precursor de silicio

Cuarzo de calidad industrial de Sibelco S.A. del 98 % de pureza.

Precursor de Circonio

Circona de calidad industrial suministrada por SEPR, 98,5 % de riqueza.

Precursor de praseodimio

Óxido de praseodimio Pr₆O₁₁ suministrado por Rhone Poulenc del 99,9 % de riqueza.

En el sistema con fluoruros, estos se introdujeron como fluoruro de sodio, NaF anhidro de calidad para análisis suministrado por Merck.

4.2.2 MÉTODO GEL COLOIDAL.

En este método sol-gel, el precursor de sílice se dispersó en 100 mL de agua, manteniendo la dispersión en agitación constante y a una temperatura de 70 °C (ver Figura 4.3). A esta dispersión una vez homogénea, se le añadió la disolución en 25 mL del precursor de circonio manteniéndose la agitación y temperatura anterior. Posteriormente, una vez alcanzada la homogeneización, se añadió el precursor de praseodimio disuelto en 25 mL de agua, y en su caso el NaF, se mantuvo la agitación y temperatura durante una

hora. Posteriormente se neutralizó la disolución por adición, gota a gota, de una disolución de amoníaco concentrada, hasta la gelificación de la muestra (pH = 5-6). El gel así obtenido se dejó madurar durante 7 días y después se secó bajo lámpara de infrarrojos para posteriormente ser sometido al tratamiento térmico previamente diseñado.

Los precursores utilizados fueron los siguientes:

Precursor de silicio:

Sílice coloidal de quimidroga, amorfa del 98 % de riqueza

Precursor de circonio:

Oxícloruro de circonio octahidratado ZrOCl₂ · 8H₂O del 99 % de riqueza suministrado por Merck.

Precursor de praseodimio: Óxido de praseodimio Pr₆O₁₁ suministrado por Rhone Poulenc del 99,9 % de riqueza.

Los fluoruros se introdujeron, al igual que en la vía cerámica, como NaF anhidro de calidad para análisis suministrado por Merck.

4.2.3 MÉTODO GEL POLIMÉRICO.

En la Figura 4.4 se esquematiza los diferentes pasos seguidos en este método de síntesis. El precursor de SiO₂ utilizado fue el TEOS y el medio dispersante etanol absoluto (la relación molar n-propóxido de circonio (IV):EtOH fue de 1:26). También se añadió acetil-acetona en la relación molar n-propóxido:acac de 1:1 con el fin de evitar, mediante su efecto quelato, la hidrólisis catastrófica del n-propóxido.

Se dispersó la dosis necesaria de precursor de praseodimio en 4 mL de etanol con la cantidad de HNO₃ necesaria para obtener las relaciones molares de la Tabla 4.2. Para ello se mantuvo este medio alcohólico, en agitación, a reflujo y a una temperatura de 70 °C durante 45 minutos. Posteriormente se añadió a la dispersión homogénea la acetilacetona y se mantuvieron las condiciones anteriores durante 30 minutos. Pasado este tiempo se añadió el etanol restante hasta alcanzar la relación molar n-propóxido:EtOH de 1:26. Continuó la homogeneización en las condiciones señaladas y pasados 15 minutos se añadió el precursor de silicio. Dos horas después, se añadió la dosis necesaria de n-propóxido (y NaF en su caso) y se mantuvieron las condiciones de agitación, reflujo y temperatura de 70 °C durante 24 horas más. Pasado este tiempo se dejó evaporar el etanol a temperatura ambiente (3 días) y posteriormente se calcinaron los geles obtenidos según tratamiento térmico previsto.

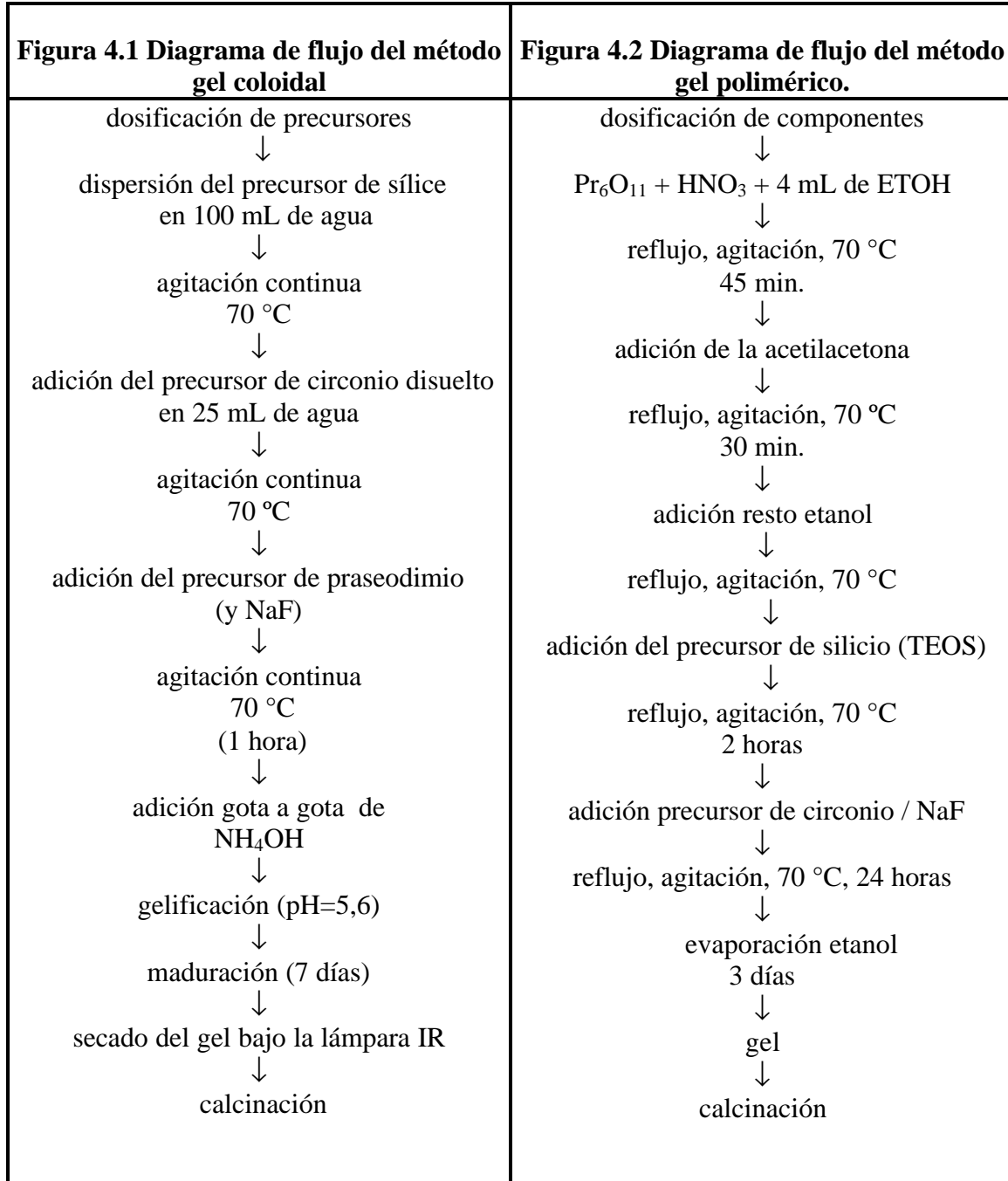
Los precursores fueron:

Precursor de silicio: Tetraetilortosilicato (TEOS), Si(C₂H₅O)₄ proporcionado por Aldrich con una riqueza del 100 % y densidad 0,934 g/cm³.

Precursor de circonio: n-propóxido de circonio (IV), de calidad para análisis suministrado por Fluka, con riqueza del 22,3 % en ZrO₂ y densidad de 1,058 g/cm³.

Precursor de praseodimio: Óxido de praseodimio Pr₆O₁₁ suministrado por Rhone Poulenc del 99.9 % de riqueza.

En el sistema con fluoruros, estos se introdujeron como NaF, tal como se ha mencionado en vías anteriores. El etanol absoluto, la disolución concentrada de NH₄OH y ácido nítrico, todos ellos de calidad para análisis fueron suministrados por Panreac.



4.2.3.1 Parámetros utilizados en la preparación de los geles poliméricos.

La síntesis gel polimérica viene afectada por numerosos parámetros, entre los que la elección de los precursores tiene una gran importancia. Los precursores utilizados en el presente trabajo son el fruto de investigaciones anteriores¹⁷; asimismo, y dada la distinta cinética de los alcóxidos empleados (TEOS de cinética lenta y el n-propóxido de circonio

(IV) de hidrólisis rápida), era necesario emplear un periodo de prehidrólisis del TEOS con el fin de engarzar las cinéticas de hidrólisis-condensación de ambos alcóxidos. G. Monrós y col.¹⁷ obtuvieron que en un sistema semejante a éste (dopado con vanadio y no con praseodimio), tiempos de prehidrólisis mayores de dos horas no afectaban de forma significativamente positiva a la evolución del sistema, tanto desde el punto de vista de estabilización del nanocomposite de la circona tetragonal como de desarrollo de materiales colorantes. En consecuencia, en el presente trabajo se utiliza un tiempo de prehidrólisis del TEOS de 2 horas.

Asimismo se mantuvieron las mismas relaciones molares alcóxido con la adición de agua, catalizadores, acetilacetona y disolvente (etanol) que las utilizadas por G. Monrós y col.¹⁷, y que se indican en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2 Relaciones molares entre las diferentes especies.

Zr(OPr) ₄ :EtOH	1:26
Zr(OPr) ₄ :acac	1:1
Zr(OPr) ₄ :H ₂ O	1:3
Zr(OPr) ₄ :H ⁺	1:0,1

Particular interés tiene la relación Zr(OPr)₄:H₂O empleada que es inferior a la unidad, en estas condiciones de adición de agua se tiende a favorecer procesos de alcoxolación, obteniéndose especies poliméricas -M-O-M- que en el caso óptimo en este sistema serían -Zr-O-Si compitiendo con los polímeros individuales -Si-O-Si- y -Zr-O-Zr-. En cualquier caso, la necesidad de utilizar esta relación molar Zr(OPr)₄:H₂O se debe a que si se aumenta la proporción de agua, el alcóxido de zirconio precipita. Con el objeto de evitar dicha precipitación no sólo se controló la cantidad de agua añadida, sino que, además, se añadió acetilacetona, ligando que forma complejos con el circonio. La formación de estos complejos solubles permite además controlar la reactividad y orientar la condensación .

En un trabajo anterior¹⁸ se estudió la importancia del tiempo de hidrólisis conjunta de la mezcla de ambos alcóxidos, llegando a la conclusión de que un periodo de hidrólisis de 24 horas es lo más oportuno. En consecuencia, se mantuvo durante este tiempo dicha hidrólisis conjunta.

En general el secado al aire produce geles particulados homogéneos como los obtenidos en el presente trabajo. Con el fin de obtener geles monolíticos se debe proceder a su secado lento¹⁹, cubriendo el recipiente con la disolución alcohólica con una capa de plástico que es agujereado mediante un alfiler. El número de agujeros permite controlar la velocidad de evaporación del disolvente y conseguir geles monolíticos.

En la Tabla 4.3 se presentan la referencia identificativa de cada muestra, en función de la composición y de la ruta de síntesis, que se utilizará en el presente capítulo.

Tabla 4.3 Referencia de las muestras.

Muestra	Método	Composición
CESF	Cerámico sin fluoruros	A
CEF	Cerámico con fluoruros	B
GCSF	Gel coloidal sin fluoruros	A
GCF	Gel coloidal con fluoruros	B
GPSF	Gel polimérico sin fluoruros	A
GPF	Gel polimérico con fluoruros	B

Composición A: (ZrO₂)_{0,9} SiO₂ (Pr₂O₃)_{0,05}.

Composición B: (ZrO₂)_{0,9} SiO₂ (Pr₂O₃)_{0,05} (NaF)_{0,2}.

4.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS CRUDAS.

4.3.1 ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL (ATD) Y TERMOGRAVIMÉTRICO (TG).

Este tipo de análisis térmico fue realizado con el objetivo de conocer de forma aproximada la temperatura de cristalización de las fases ZrO₂(t) y ZrSiO₄, de interés en nuestro estudio, y a partir de los resultados del mismo establecer y concretar el tratamiento térmico a seguir en las muestras.

Los ATD de las muestras preparadas por la vía cerámica son similares (ver Figura 4.1), apareciendo un pico endotérmico a 340 °C asociado a la descomposición del Pr₆O₁₁²⁰ que coincide aproximadamente con la escasa pérdida de peso reflejada en el TG. El pico a 580 °C se puede asociar a la transición α-β del cuarzo. La diferencia fundamental entre la muestra con fluoruros CEF y la muestra sin fluoruros CESF la observamos en el pico exotérmico a 840 °C que sólo aparece en CEF. Este pico que no está relacionado con ninguna pérdida de peso queda asociado a la formación de la fase circón. El análisis por DRX del residuo (sólo se detecta circón en CEF) y la coloración amarilla de la muestra, tal y como se indica en la Tabla 4.4, así parecen confirmarlo.

En la vía gel coloidal la aparición de picos endotérmicos muy fuertes a 150 y 340 °C se asocian a la eliminación del disolvente (H₂O) y cloruros respectivamente que provocan una pérdida de peso importante (52,5%) a dichas temperaturas. La aparición de la fase ZrO₂ tetragonal en el DRX del residuo nos permite asociar el pico exotérmico a 400 °C en la muestra con fluoruros (GCF) y el pico exotérmico más ancho entre 450-460 °C en GCSF con la formación de dicha fase cristalina. Además de la circona tetragonal se detecta en el DRX del residuo la ZrO₂ monoclinica (ver Tabla 4.4). En la muestra con fluoruros se detecta el comienzo de un proceso exotérmico a 1.060 °C no asociado a ninguna pérdida de peso que podría asociarse a la formación del ZrSiO₄, aunque dicha fase no se detecta en el DRX.

Los resultados del TG están de acuerdo con los de ATD en la vía gel polimérico. Hay una pérdida de peso debida a la evaporación del disolvente (etanol) y a la combustión de orgánicos (acetilacetato, grupo etoxi procedente del TEOS etc.) que coincide con el pico endotérmico alrededor de 100 °C y los picos exotérmicos entre 260-350 °C respectivamente. El pico exotérmico intenso a 325 °C (ver Figura 4.1) en GCF y a temperatura ligeramente inferior (300 °C) en GCSF, corresponde a la combustión del n-propóxido de circonio utilizado como precursor en esta vía. En la muestra sin fluoruros (GPSF) se observa un pico exotérmico, fuerte y ancho (entre 350-450 °C) no asociado a ninguna pérdida de peso. En la muestra con fluoruros (GPF) se observa un pico con características semejantes, pero más definido, en torno a 400 °C. La presencia de estos picos no asociados a ninguna pérdida de peso en el TG y la detección en el DRX del material sometido a ATD-TG de circona tetragonal como fase única, nos permite asociar dichos picos exotérmicos a la cristalización del polimorfo tetragonal de la circona. A temperaturas superiores, 920 °C en GPSF y a 910 °C en GPF se observan unos picos muy débiles (ver Figura 4.1), exotérmicos, no relacionados con ninguna pérdida de peso. Teniendo en cuenta la temperatura relativamente elevada a la que aparecen estos picos, éstos podrían relacionarse, al igual que se hizo en la muestra CEF, con la cristalización del ZrSiO₄. Dicha fase no se detecta en DRX debido, posiblemente, a la baja concentración obtenida dado el suave tratamiento térmico del ATD. La coloración gris de estas muestras es debida al carbón residual de la combustión de orgánicos que permanece atrapado en el material.

Los resultados obtenidos del análisis térmico nos permiten hacer una serie de consideraciones:

i) La presencia de fluoruros favorece la cristalización del silicato de circonio (ZrSiO₄) ya que la cristalización del mismo se asocia sólo a las muestras con fluoruros en CEF y GCF y a menor temperatura en GPF.

ii) El gel polimérico es más reactivo que el coloide en cuanto a la formación del circón, ya que los picos asociados al mismo aparecen a una temperatura menor. La ruta cerámica es en este sentido la que presenta una mayor reactividad.

iii) La circona tetragonal se estabiliza únicamente en los geles, asociando la temperatura de cristalización de dicha fase en torno a los 400 °C.

Tabla 4.4 DRX y coloración del material sometido a ATD-TG.

Muestra	DRX	Color
CESF	Q(f),M(f)	g
CEF	Q(md),M(f) Z(d)	a-i
GCSF	M(d),T(m)	a
GCF	M(m),T(m)	a
GPSF	T(m)	g
GPF	T(m)	g

Intensidad de picos: md (muy débil), d (débil), m (medio), f (fuerte), mf (muy fuerte). **Color** de las muestras después del tratamiento ATD: a-i (amarillo intenso), a (amarillo), g (gris). **DRX, fases cristalinas** presentes en la muestra después del tratamiento ATD: Q (cuarzo), M (circona monoclinica), T (circona tetragonal), Z (circón).

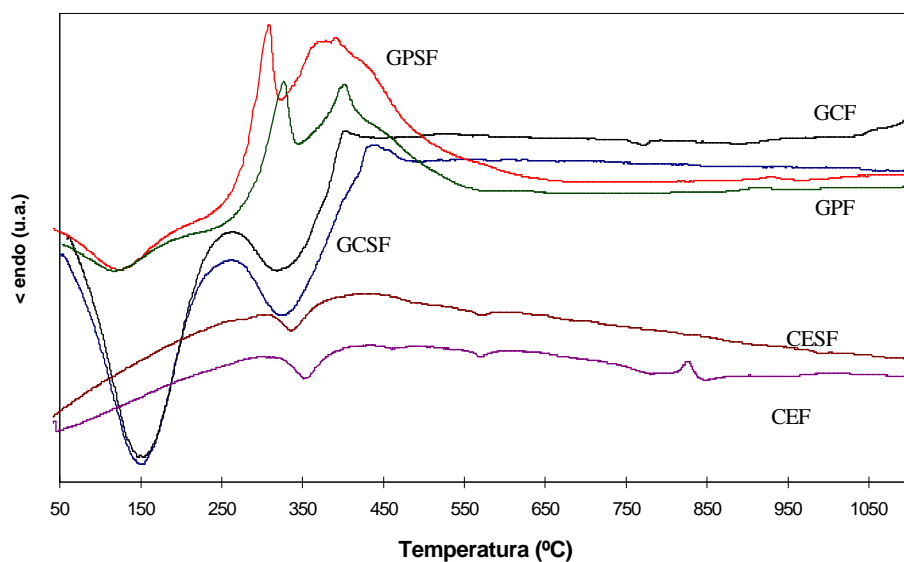


Figura 4.1 Curvas ATD de todas las muestras: CESF, CEF, GCSF, GCF, GPSF, GPF.

4.4 TRATAMIENTOS TÉRMICOS.

A partir de los resultados obtenidos en el ATD-TG se decidió realizar un tratamiento térmico con tiempos de retención elevados (12 horas a cada temperatura) partiendo de una temperatura de 300 °C con el fin de eliminar restos (agua, cloruros, orgánicos etc). Posteriormente, en función de la temperatura a la que se asoció la cristalización de la circona tetragonal en el ATD (400-460 °C) y de las pérdidas de peso detectadas en el TG (hasta 500 °C en GCSF) se optó por calcinar los polvos a 600, 700, 800, 900, 1.000, 1.100, 1.200, 1.250 y 1.300 °C con el fin de estudiar la evolución de la circona estabilizada en la matriz de sílice, la cristalización del circón y la aparición del pigmento amarillo de praseodimio en circón. Los tratamientos térmicos se realizaron en un horno suministrado por Carbolite con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Las muestras se dejaron enfriar en el propio horno.

4.5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

4.5.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

4.5.1.1 Determinación de fases cristalinas con la temperatura.

Los resultados de DRX y color de las muestras presentadas en la Tabla 4.5 nos permiten discutir los siguientes hechos: (a) evolución de las fases cristalinas, (b) estabilización de la circona tetragonal, (c) obtención del circón, (d) evolución del color.

(a) Evolución de fases cristalinas.

La evolución de fases cristalinas presentes en las muestras es diferente según se trate de la vía cerámica o de los geles.

En la vía cerámica en el intervalo de temperaturas de 300-1.000 °C los resultados no indican cambio alguno, manteniéndose como fases cristalinas la ZrO₂(m) y el cuarzo. En la muestra con fluoruros aparece a 700 °C una tercera fase cristalina, asociada al compuesto Na₂Pr₈(SiO₄)₆F₂ que permanece hasta el final del tratamiento. Dicha fase es difícil de observar en esta vía ya que existe una gran superposición de picos con la ZrO₂(m). Algunos picos característicos y la detección clara de dicho compuesto en las otras vías nos permiten afirmar su presencia. Esta fase es importante porque nos asegura la presencia de fluoruros a temperaturas superiores a 1.000°C. Al aumentar la temperatura de calcinación aparece la fase circón: a 1.100 °C en CEF y a 1.250 °C en CESF. Esta diferencia de temperatura concuerdan con los obtenidos en el ATD-TG, en los que se detectaba la cristalización del circón únicamente en la CEF. En la muestra CESF el circón coexiste con el cuarzo y la circona monoclinica, como fase predominante, hasta el final del tratamiento. En la muestra con fluoruros (CEF) la fase predominante es el circón junto con circona monoclinica residual y el Na₂Pr₈(SiO₄)₆F₂. Esta muestra, a diferencia de la que no tiene fluoruros, adquiere una coloración amarilla intensa típica del pigmento de praseodimio-circón a 1.200 °C.

En los geles coloidales se detecta a 300 °C unos picos anchos de poca intensidad asociados a la estabilización de la circona tetragonal de Garvie²¹, a 700 °C en la muestra GCF se detecta como segunda fase cristalina el Na₂Pr₈(SiO₄)₆F₂. Al aumentar la temperatura de calcinación se produce la transición de la circona estabilizada a la fase monoclinica, transición que ocurre antes en la muestra con NaF (1.000 °C) que en la muestra sin fluoruros (1.100 °C), para obtener finalmente circón. Éste coexiste (ver Figura 4.1), como fase predominante, con circona monoclinica y cristobalita (GCSF) y Na₂Pr₈(SiO₄)₆F₂ (GCF). La presencia de cristobalita como fase metaestable en materiales compuestos, a partir de 1.000 °C, junto a la estabilización de ZrO₂(t) era un fenómeno ya reflejado en la bibliografía²² y comentado en la introducción del presente trabajo (apartado 1.2.2.2).

En los geles poliméricos la evolución en cuanto a fases cristalinas presentes es la misma que en la vía coloidal (ver Figura 4.1), aunque la muestra permanece amorfa, concordando con los resultados del ATD-TG, hasta temperaturas mayores: 1.000 °C en la muestra sin fluoruros (GPSF) y 600 °C en la muestra con fluoruros (GPF). En esta muestra a diferencia de lo que ocurría en GCF se detecta como primera fase cristalina el Na₂Pr₈(SiO₄)₆F₂. La transición a circona monoclinica y la aparición del circón ocurren de manera más brusca que en el gel coloidal (ver Tabla 4.5), lo cual está de acuerdo con los resultados del ATD-TG en los que se asociaba la cristalización del ZrSiO₄ a menor temperatura en los geles poliméricos. En la muestra con fluoruros (GPF) se detecta al final del tratamiento el circón como fase única, lo que da una idea de la gran reactividad de esta vía frente a las demás. Al igual que en la vía cerámica únicamente en las muestras con fluoruros se consigue una coloración amarillo intensa.

(b) Estabilización de la circona tetragonal.

Es conocido²² la estabilización de la fase metaestable ZrO₂(t) en el seno de una matriz vítrea conteniendo SiO₂. En este material compuesto la presencia de SiO₂ en la matriz tiene un doble efecto: por una parte inhibe la formación de fase cúbica en favor de la fase tetragonal y por otra parte inhibe la transformación ZrO₂(t)→ZrO₂(m) (ver apartado 1.2.2.2).

En el presente trabajo además del SiO₂ hay que tener en cuenta la presencia del praseodimio en la matriz amorfa. En este sentido los aspectos más relevantes teniendo en cuenta los resultados obtenidos en la Tabla 4.5 se comentan seguidamente.

La estabilización de la circona tetragonal se consigue en la vía coloidal hasta los 1.000 °C (ver Figura 4.1), en la muestra polimérica sin fluoruros hasta 1.250 °C y en la muestra polimérica con fluoruros hasta 1.100 °C. A partir de estos resultados podemos afirmar que el praseodimio, en contra de lo que ocurre en el mismo sistema dopado con vanadio¹¹, no desarrolla un efecto mineralizador en la formación del circón, ya que no acelera ni favorece la formación del mismo. Por el contrario, la presencia del praseodimio parece estabilizar la ZrO₂(t) en la matriz de sílice.

(c) Obtención del circón.

En las muestras sin fluoruros el silicato de circonio es detectado a 1.250 °C en la vía cerámica y gel polimérico y a 1.200 °C en la vía coloidal. En las muestras con fluoruros dicha fase es detectada a menores temperaturas: 1.100 °C en la vía cerámica y gel coloidal y a 1.200 °C en la polimérica (ver Tabla 4.5). El hecho de que las diferencias entre los métodos utilizados no sea mayor hay que buscarlo en la estabilización de la circona

tetragonal, ya que antes de la aparición del circón ha de producirse la transición martensítica $ZrO_2(t) \rightarrow ZrO_2(m)$ ¹⁷. A la vista de los resultados parece claro que los fluoruros actúan como mineralizadores en la formación del circón, disminuyendo en 100 °C la formación del mismo respecto de las muestras no dopadas en la ruta cerámica y gel coloidal; dicho efecto no es tan acusado en el gel polimérico por la estabilización a mayores temperaturas de la circona tetragonal.

(d) Evolución del color.

En la vía cerámica, la muestra sin fluoruros (CESF) mantiene tono gris durante todo el tratamiento debida al Pr₆O₁₁ no reaccionado. En la muestra con fluoruros (CEF) se observa un color gris que evoluciona hacia amarillo, hasta que a 1.200 °C se observa la coloración amarillo intenso típica del pigmento de praseodimio-circón. A 1.300 °C se observa una pérdida de intensidad en dicha coloración.

El gel coloidal sin fluoruros (GCSF) presenta, asociada a la estabilización de la circona tetragonal como fase única, una interesante coloración amarilla (estudiada por espectroscopia UV-V) que se mantiene desde 700 °C hasta 1.300 °C. En la muestra con fluoruros (GCF) el color evoluciona desde pardo a amarillo. En dicha muestra a 1.100 °C, coincidiendo con la aparición de la fase circón, se observa el color amarillo intenso lo que indica una mayor reactividad de esta vía frente a la cerámica una vez producida la transición tetragonal \rightarrow monoclinica. También a 1.300 °C se produce una pérdida sustancial de color.

La muestra polimérica sin fluoruros (GPSF) presenta una coloración negra, asociada al encapsulamiento del carbono¹¹, dicha coloración pasa a gris cuando se detecta la fase circona tetragonal para evolucionar finalmente a amarillo cuando se ha producido todo el desencapsulamiento del C. Dicha coloración amarilla es estudiada posteriormente en espectroscopia UV-V (apartado 4.5.3) . En la muestra con fluoruros (GPF) el color evoluciona de negro (encapsulamiento de C) hasta amarillo intenso a la temperatura de aparición del circón, 1.200 °C (Tabla 4.5). Esto refuerza la idea de la gran reactividad de esta vía una vez se ha conseguido la transición martensítica de la circona. Como en las vías anteriores el color pierde intensidad al calcinar a 1.300 °C.

El aspecto más relevante al estudiar la evolución del color en las muestras es la necesidad de los fluoruros para la formación del pigmento de praseodimio-circón (color amarillo intenso), los cuales no volatilizan debido a la formación del compuesto Na₂Pr₈(SiO₄)₆F₂ que permite mantenerlos a altas temperaturas. También es interesante destacar la coloración amarilla observada en las muestras sin fluoruros: asociada a la circona tetragonal en GCSF hasta 1.100 °C, y al circón/circona en GPSF y GCSF a temperaturas superiores.

Tabla 4.5 Difracción de RX y coloración de las muestras.

T(°C)	CESF	CEF	GCSF	GCF	GPSF	GPF
Crudos	M(f),Q(m) g	M(f),Q(m) Pr ₆ O ₁₁ (md) g	NH ₄ Cl (m) b	NH ₄ Cl (m) b	Pr ₆ O ₁₁ (md) g	Pr ₆ O ₁₁ (md) g
300	M(f),Q(m) g	M(f),Q(m) g	T(md) pa	T(md) pa	A n	A n
600	M(mf),Q(f) g	M(f),Q(m) b	T(d) pa	T(m) a	A n	PF(md) n
700	M(mf) Q(m) g	M(f),Q(d) PF(md) b	T(d) a	T(m) PF(md) a	A n	PF(md) n
800	M(mf),Q(m) g	M(f),Q(m) PF(md) b	T(d) a	T(m),PF(md) a	A n	PF(md) n
900	M(mf),Q(m) g	M(mf),Q(m) PF(md) b	T(m) a	T(m),PF(md) a	A n	T(md),PF(d) g
1.000	M(mf),Q(f) g	M(mf),Q(d) PF(md) b	T(f) a	T(f),C(md) M-PF(md) a	T(d) n	T(m)C(md) M(md)PF(d) a
1.100	M(f),Q(m) g	M(mf),Q(md) PF(md)Z(md) a	T(md),M(d) C(md) a	Z(m),T(md) M-PF(d) a-i	T(m) g	T(m),C(md) PF,M(md) a
1.200	M(f),Q(m) g	Z(mf) PF,M(md) a-i	Z(md),T(md) M(md)C(md) a	T(md),Z(mf) M-PF(md) a-i	T(mf) g-a	Z(f),T(md) PF,M(md) a-i
1.250	M(f),Q(m) Z(md) g	Z(mf) PF,M(md) a-i	Z(m), C(d) T(md),M(d) a	T(md),Z(mf) M-PF(md) a-i	T(mf),Z(md) C(md) g-a	Z(f) a-i
1.300	M(f), Z(m) Q(md) g	Z(mf) M,PF(md) a	Z(m),T(md) M(md)C(md) a	Z(mf),T(md) M-PF(md) a	Z(mf), C(d) T(md),M(md) a	Z(mf) a

Fases cristalinas: A (amorfa), Q (cuarzo), C (cristobalita), M (ZrO₂ monoclinica), T (ZrO₂ tetragonal), PF Na₂Pr₈(SiO₄)₆F₂, M-PF (superposición de picos fase M y PF), Z (ZrSiO₄), N (NH₄Cl). **Intensidad de los picos:** md (muy débil), d (débil), m (medio), f (fuerte), mf (muy fuerte). **Color de las muestras:** pa (pardo), a (amarillo), b (blanco), g (gris), a-i (amarillo intenso), n (negro).

4.- SISTEMA Pr-ZrSiO₄.

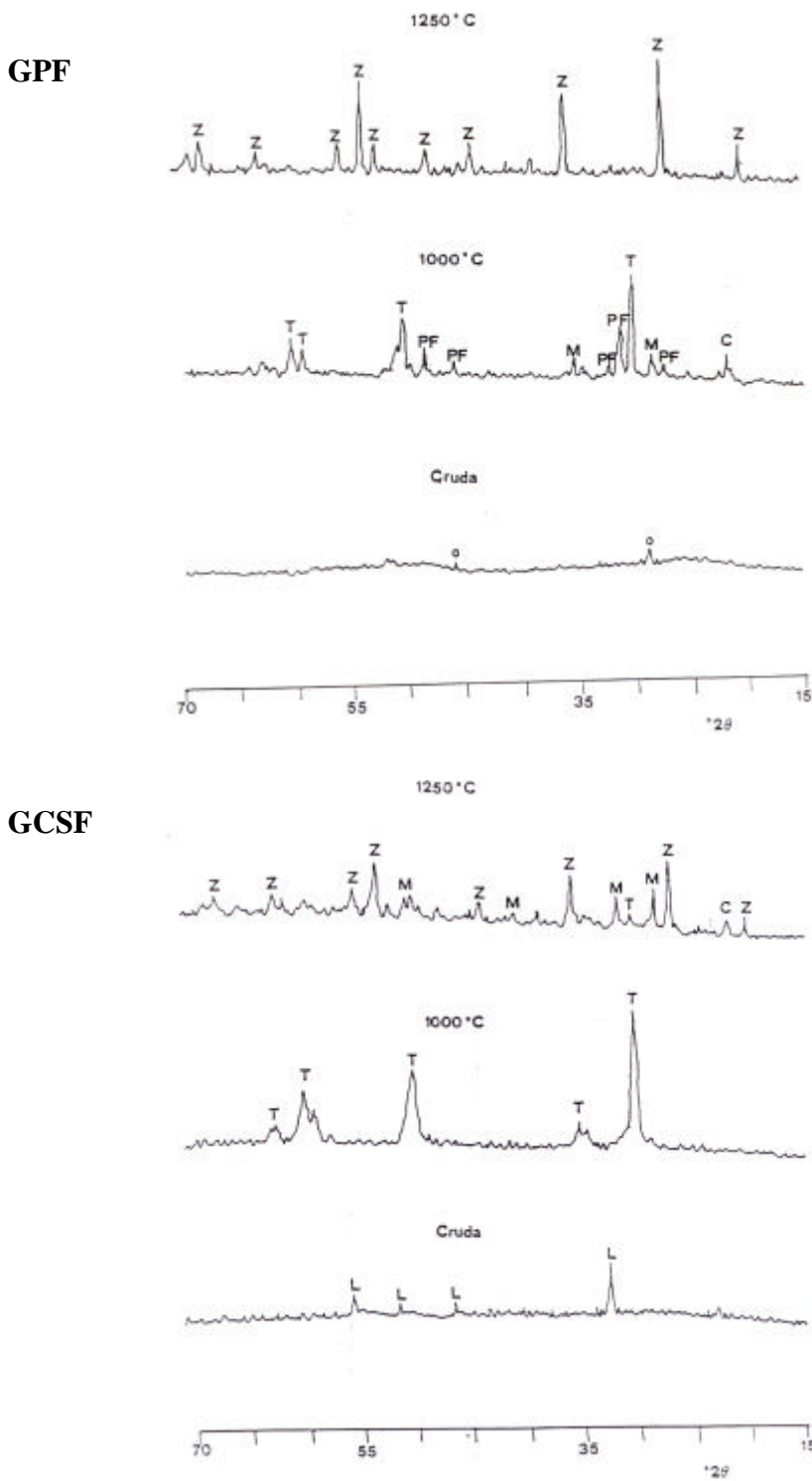


Figura 4.1 Evolución de las fases cristalinas en función de la temperatura de muestras representativas. Arriba: gel polimérico con fluoruros (GPF). Abajo: gel coloidal sin fluoruros (GCSF). Fases cristalinas: o (Pr₆O₁₁), PF (Na₂Pr₈(SiO₄)₆F₂), Z (ZrSiO₄), C (cristobalita), T (ZrO₂ tetragonal), L (NH₄Cl), M (ZrO₂ monoclinica).

4.5.1.2 Medida de parámetros reticulares.

Se obtuvieron los parámetros reticulares del circón con los programas LSQC y POWCAL tal y como se detalla en apartado 3.5.1.4.1 Las medidas fueron realizadas en las muestras con fluoruros y en el gel coloidal sin fluoruros (GCSF) calcinadas a 1.250 °C y comparadas con los parámetros reflejados en la ficha ASTM (6-0266) y con un patrón (ZrSiO₄ sin praseodimio) con el objeto de analizar la naturaleza del pigmento, a saber: disolución sólida de Pr-ZrSiO₄ o encapsulamiento del praseodimio en la red del circón. En las muestras CESF y GPSF se detecta por DRX (Tabla 4.5) picos muy débiles de circón por lo que no fue posible obtener los parámetros reticulares de dichas muestras a esta temperatura. También se obtuvieron las medidas de los parámetros reticulares en las muestras calcinadas a 1.300 °C con el fin de relacionar la pérdida de color producida a esta temperatura con posibles cambios estructurales consecuencia de la exolución del praseodimio de la red del circón. Los resultados obtenidos se reflejan en la Tabla 4.6.

Los parámetros reticulares obtenidos a partir de las muestras calcinadas a 1.250 °C apenas presentan cambios respecto a los reflejados en la ficha ASTM del circón. Teniendo en cuenta los radios iónicos de Shanon y Prewit: 1,14 Å para el Pr⁺³, 0,99 Å para el Pr⁺⁴ y 0,84 Å para el Zr⁺⁴ en entorno dodecaédrico, la entrada de praseodimio en la red debería producir un aumento de los parámetros reticulares¹³. El hecho de no producirse variación significativa, descarta en principio, la hipótesis de disolución sólida para el pigmento de Pr-ZrSiO₄ e induce a pensar en su carácter mordiente o de oclusión.

En la comparación realizada con las muestras calcinadas a 1.300 °C no se observan cambios significativos en los parámetros reticulares lo cual refuerza la conclusión anterior y a la vez explicaría perfectamente la pérdida de color a dicha temperatura consecuencia de la volatilización del óxido de praseodimio encapsulado al aumentar la temperatura.

Tampoco hay diferencias significativas entre las muestras con fluoruros y sin ellos, de lo cual podemos concluir que el NaF sólo actúa como transportador de praseodimio en la fase Na₂Pr₈(SiO₄)₆F₂ y mineralizando la formación de circón. El NaF no tiene, por tanto, ninguna significación estructural como en el caso del pigmento turquesa de vanadio en circón¹¹.

Tabla 4.6 Parámetros reticulares del circón.

MUESTRA	T(°C)	a=b (Å)	c(Å)	V(Å³)
6-0266 ASTM*	-	6,604	5,979	260,7
CE	1.300	6,601(6)	5,978(6)	260,5(4)
CEF	1.250	6,604(1)	5,979(1)	260,8(1)
	1.300	6,600(3)	5,980(3)	260,6(2)
GC	1.250	6,604(1)	5,983(1)	261,0(1)
	1.300	6,600(3)	5,980(3)	260,6(2)
GCF	1.250	6,603(2)	5,982(2)	260,8(1)
	1.300	6,601(3)	5,981(3)	260,6(2)
GP	1.300	6,604(2)	5,980(2)	260,8(1)
GPF	1.250	6,608(1)	5,983(1)	261,2(1)
	1.300	6,606(2)	5,977(2)	260,8(1)

*Son los valores de la ficha ASTM del circón. Los valores entre paréntesis corresponden a la desviación estándar estimada.

4.5.1.3 Tamaño de cristalito.

Con el fin de estudiar el grado de confinamiento de los cristalitos de circona tetragonal y el desarrollo de esta fase en las distintas vías de síntesis en el sistema estudiado, se hicieron dos tipos de medidas: tamaño medio de cristalito de circona tetragonal a partir de la fórmula de Scherrer (ver ecuación 3.1) y concentración relativa de la fase tetragonal (apartado 3.5.1.3).

Las muestras estudiadas fueron aquellas en las que se conseguía dicha estabilización, es decir, los geles sin fluoruros (GCSF, GPSF) y el gel coloidal con fluoruros (GCF), desde 300 °C hasta 1.000 °C en los coloides, y desde 1.000 °C a 1.250 °C en el GPSF (ver Figura 4.1). En la vía polimérica con fluoruros (GPF) no fue posible la realización del estudio al producirse la transición $ZrO_2(t) \rightarrow ZrO_2(m)$ de forma más rápida que en las demás muestras y tener, por tanto, un intervalo térmico de estabilidad muy reducido.

En las muestras coloidales observamos como el tamaño de cristalito aumenta ligeramente hasta aproximadamente 30 nm, experimentando posteriormente un cambio brusco en dicho tamaño cuando se detecta $ZrO_2(m)$ (Tabla 4.5). También observamos como la muestra con fluoruros (GCF) presenta un tamaño de cristalito mayor que la muestra sin fluoruros.

De los resultados obtenidos podemos deducir que el aumento de temperatura produce un ligero aumento del tamaño de cristalito hasta aproximadamente los 30 nm, momento en el que la circona tetragonal transita a monoclinica²³ y como consecuencia, se

produce un aumento brusco en el tamaño de cristalito de la ZrO₂(t) residual. La presencia de fluoruros favorece el aumento del tamaño de cristalito (efecto mineralizador del NaF), lo cual provoca una más rápida transición a monoclinica para formar inmediatamente circón tal y como se detecta en DRX (Tabla 4.5).

La evolución del tamaño de cristalito en función de la temperatura es más brusca en la vía polimérica (GPSF) que en la coloidal (ver Figura 4.1) lo cual refuerza lo comentado al discutir los resultados de DRX en cuanto a la gran reactividad de esta vía. Dicho tamaño alcanza valores superiores a los 30 nm (aproximadamente 75 nm a 1.250 °C manteniéndose como fase única la circona tetragonal), lo que constituye un hecho experimental poco reflejado en la literatura²⁴.

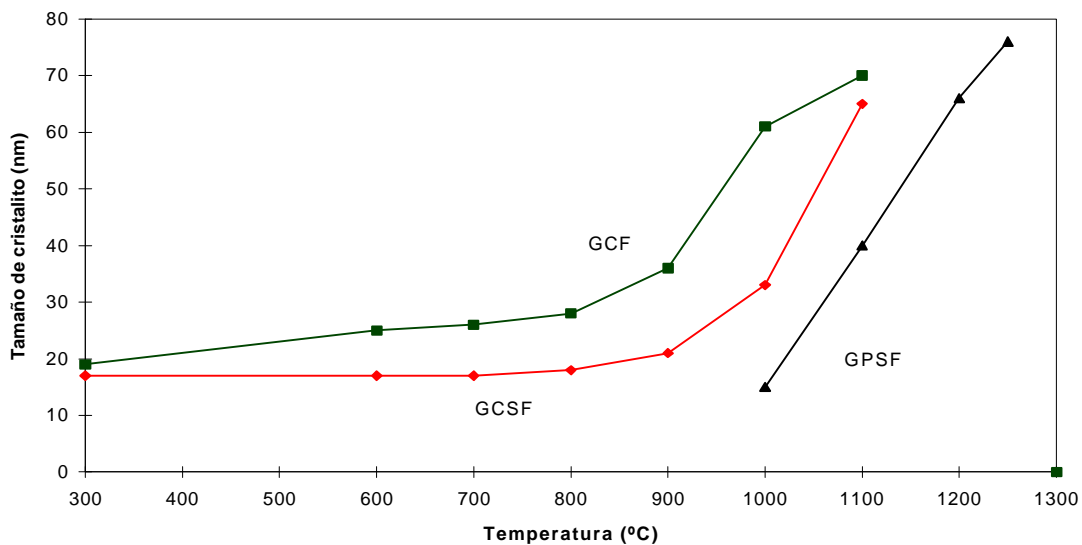


Figura 4.1 Evolución del tamaño de cristalito (nm) en función de la temperatura.

Los resultados observados se explican adecuadamente con la teoría de nucleación-crecimiento²⁵. En las vías geles coloidales, los cristales de NH₄Cl actúan como agentes de nucleación heterogénea, permitiendo la nucleación de ZrO₂(t) a relativamente baja temperatura (Tabla 4.5). Los nanocomposites de ZrO₂(t) microcristalina en la matriz amorfa de sílice quedan estabilizados por su confinamiento en la matriz. Al aumentar la temperatura se produce un aumento del tamaño de cristalito (crecimiento por incremento de la difusión de la matriz al cristal)²⁵, de manera que, al alcanzar los 30 nm, la energía asociada a la transición martensítica es suficiente para contrarrestar la energía de confinamiento que evitaba el desarrollo de esta transformación que implica, tal y como se comentó en la introducción del presente trabajo (apartado 1.2.3), un aumento de volumen en torno al 4%²⁶. Una vez rota la estructura confinante (matriz de sílice), los cristales de ZrO₂(t) van creciendo y transformándose en ZrO₂(m) progresivamente.

En los geles poliméricos el mecanismo es similar, sin embargo, debido a la alta homogeneidad y pureza del gel de partida, no hay centros de nucleación exógenos (muestra amorfa a 300 °C) y la nucleación de ZrO₂(t) se produce a través de un mecanismo de

nucleación homogénea, por lo que se observa un amplio intervalo térmico amorfo (ver Tabla 4.5).

La presencia de NaF modifica el sistema ya que cristaliza la fase Na₂Pr₈(SiO₄)₆F₂. Dicha fase además de ligar al fluoruro, actúa como agente de nucleación, por lo que se observa un desarrollo más precoz tanto de la fase metaestable cristobalita, como de la transición martensítica y en consecuencia de la formación de circón.

La estabilización de circona tetragonal con tamaño superior a 30 nm, tal y como se refleja en la Figura 4.1, podría relacionarse con la formación de una disolución sólida entre la circona y el praseodimio presente en la matriz amorfa de sílice. Aunque en este sentido no se ha realizado ningún estudio en el presente capítulo, los resultados de DRX, retraso en la formación de circón por estabilización de la ZrO₂(t), y la coloración amarilla asociada a dicha fase así parecen indicarlo.

La influencia del praseodimio en la circona y en la circona estabilizada es objeto de estudio en capítulos posteriores (capítulo 5-capítulo 9).

4.5.1.4 Concentración relativa de circona tetragonal.

Para complementar el estudio de la estabilización de la circona tetragonal, junto a las medidas del tamaño de cristalito, se cuantificó la concentración relativa de la misma, lo que nos dará una idea del desarrollo de esta fase en función de la temperatura de calcinación para las distintas vías de síntesis. Los resultados obtenidos vienen representados en la Figura 4.1.

En la muestra coloidal sin fluoruros (GCSF) se observa una significativa concentración de circona tetragonal a 300 °C, produciéndose un ligero ascenso hasta los 600 °C. A esta temperatura se consigue una concentración que se mantiene constante hasta los 900 °C, temperatura a la que aumenta hasta alcanzar un valor máximo.

La muestra con fluoruros (GCF) presenta una tendencia semejante, aunque a 1.000 °C aparece ya la fase monoclinica junto a la fase tetragonal (todavía predominante) y ésta no alcanza una concentración tal alta como en el caso anterior.

En la Tabla 4.5 observamos que la aparición y estabilización de la circona tetragonal en la muestra polimérica (GPSF) tiene lugar a temperaturas altas (1.000 °C), permaneciendo la muestra amorfa a menores temperaturas. La variación de la temperatura afecta muy poco a la concentración y no se alcanzan en ningún caso las concentraciones de las muestras coloidales sin fluoruros aunque se consigue una estabilización a mayores temperaturas (1.250°C).

Estos resultados concuerdan con el modelo de nucleación-crecimiento:

i) el retraso en la nucleación de la ZrO₂(t) en las vías geles polimérico se traduce en un retraso general en la transformación martensítica ZrO₂(t) → ZrO₂(m), de modo que, la fase tetragonal es estable a temperaturas altas. Cabe resaltar, sin embargo, que en la muestra polimérica sin fluoruros (GPSF) la circona tetragonal se mantiene como fase única hasta 1.250 °C y con tamaño de partícula superior a 30 nm (aproximadamente 66 nm a 1.200 °C), lo que constituye un hecho experimental poco recogido en la literatura²⁴. Es de notar pues, la extremada estabilización de la ZrO₂(t) lograda mediante estas vías dopadas en

este caso con praseodimio: se estabiliza ZrO₂(t) a 1.200 °C/12 h como fase única y con un tamaño de cristal medio superior a 30 nm.

ii) la presencia de NaF actúa en el sentido ya indicado de favorecer la nucleación de ZrO₂(t) (y con ella la transición t → m), cristobalita y circón. Sin embargo no afecta a la concentración de la circona tetragonal estabilizada ni a su tamaño de cristalito.

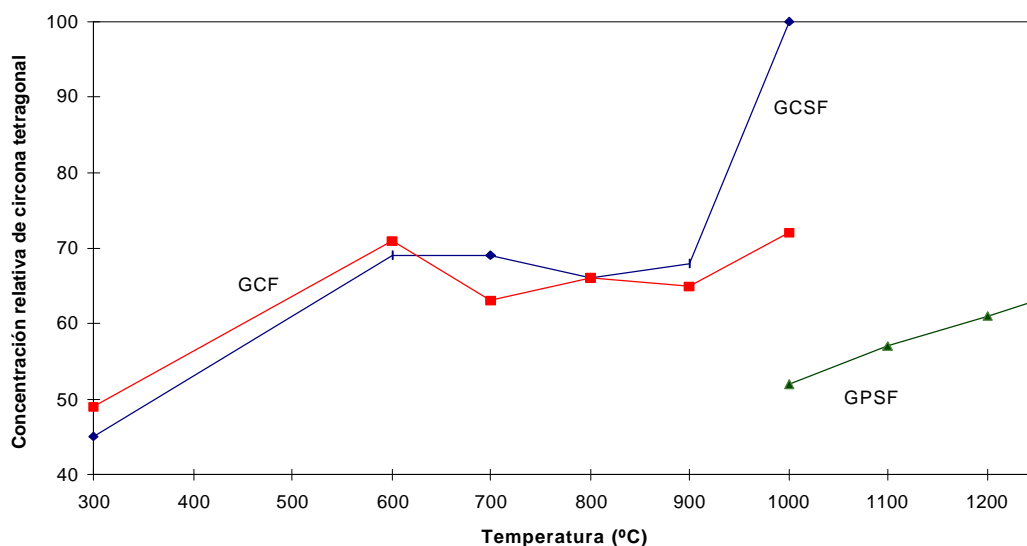


Figura 4.1 Evolución de la concentración relativa en función de la temperatura (%).

4.5.2 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (IR).

Se obtuvieron los espectros IR de todas las muestras crudas y de las calcinadas a 1.300 °C. A partir de los mismos se observó que no existían diferencias significativas entre la muestras con fluoruros y la muestra sin fluoruros. En la Figura 4.1 se presentan los espectros IR de muestras representativas. Seguidamente se comentan los aspectos más relevantes de los mismos.

En todas las muestras crudas se observan las bandas correspondientes al modo de vibración de alargamiento del enlace O-H en torno a 3.400 cm⁻¹ y a la vibración de la molécula de H₂O a 3.400 cm⁻¹. Estas bandas son más intensas y anchas en el coloide (ver Figura 4.1), consecuencia del procesado (medio acuoso a diferencia del gel polimérico).

Las bandas a 749, 496 y 411 cm⁻¹ características del grupo ZrO₂⁷ en la baddeleyita se detectaron únicamente en las muestras crudas en la vía cerámica, tal y como se observa en la Figura 4.1. En las muestras calcinadas se pierde la banda de 749 cm⁻¹ y las bandas observadas asociadas a este grupo se explican por la presencia de circona monoclinica en los polvos calcinadas a 1.300 °C (ver Tabla 4.5).

El objetivo básico que se persigue con la utilización de métodos de síntesis no convencionales como los sol-gel es el aumento de la homogeneidad química de los polvos de partida, a ser posible a nivel atómico o molecular. En este sentido, la situación óptima sería que por medio de condensación cruzada se pudiese formar una red polimérica en la

que diferentes elementos metálicos estuviesen unidos mediante enlaces con átomos de oxígeno puente (-M-O-M') o unidos por un grupo orgánico genérico R (-M-R-M').

En numerosos trabajos de la bibliografía se ha hecho un seguimiento por espectroscopía IR de las reacciones de hidrólisis-condensación en la obtención de geles de sílice por métodos sol-gel. Así por ejemplo, en un trabajo realizado por Nogami²⁸, se asignan las bandas de absorción que aparecen a 1.200, 1.060, 800 y 460 cm⁻¹ a los enlaces entre los átomos de Si y O. En concreto, las bandas a 1.200 y 1.060 cm⁻¹ son asignadas respectivamente a los modos LO y TO de la vibración asimétrica de tensión del enlace Si-O-Si. La banda a 800 cm⁻¹ se asocia a la vibración de tensión simétrica de la red Si-O-Si. Asimismo, la banda a 460 cm⁻¹ se corresponde con la vibración de flexión de la red Si-O-Si, mientras que la banda de absorción alrededor de 900-960 cm⁻¹ es asignada a la vibración de enlaces Si-O⁻ (donde por O⁻ se entiende iones de oxígeno que no actúan como puente, por ejemplo grupos Si-OH). El mismo autor sugiere que el avance de las reacciones de polimerización en dicho sistema va acompañado por una disminución de la banda de 900-960 cm⁻¹ y por un aumento de la banda que aparece a 800 cm⁻¹.

En función de lo comentado anteriormente, en el espectro de las muestras geles (coloides y gel polimérico), las bandas a 774 y 457 cm⁻¹ de las muestras crudas son asociadas al enlace Si-O-Si. La primera asociada al alargamiento simétrico y la segunda al modo de vibración angular. Igualmente, la banda en torno a 966 cm⁻¹ se asocia a la vibración de enlaces SiO⁻ y las bandas en torno a 1.180 y a 1.090 cm⁻¹ son asignadas respectivamente a los modos LO y TO de la vibración asimétrica de tensión del enlace Si-O-Si.

Las muestras crudas en los geles presentan una banda alrededor de 1.380 cm⁻¹, que se mantiene en las calcinadas, asociable a los enlaces Zr-O⁻ (O⁻ simboliza un ion oxígeno terminal como antes) producidos en la hidrólisis del n-propóxido de circonio (IV) o del oxiclورو de circonio. Sin embargo, esta banda también puede asociarse al grupo N-H, lo cual explicaría que dicha banda sea es mucho más ancha e intensa en el gel coloidal (GCSF ver Figura 4.1) ya que se añadió NH₃ durante el procesado.

Las bandas asociadas a grupos orgánicos: en torno a 1.500 cm⁻¹ (vibración de tensión de enlace del grupo C=O, y 1.030 cm⁻¹ y 645 asociadas a la vibración del enlace -C-C- y C-H respectivamente se detectan únicamente en el gel polimérico.

La banda a 620 cm⁻¹ asociada al grupo reticular ZrO₈²⁸ se detecta ya en los geles crudos y evidentemente en todas las muestras calcinadas a 1.300 °C. Esta banda puede a veces quedar enmascarada por la banda ancha entre 300-700 cm⁻¹ asociada a la presencia de enlaces M-Cl. Esta banda, lógicamente, es mucho más ancha en el coloide (ver Figura 4.1) consecuencia del oxiclورو de circonio utilizado como precursor en esta vía.

Las bandas a 300, 380, 430, 615, 900 y 1.000 cm⁻¹ típicas del circón¹⁷ aparecen en todas las muestras calcinadas, en las que se detecta ZrSiO₄ por DRX.

A partir de estos resultados podemos concluir que el entorno ZrO₈ aparece ya en las muestras geles crudas. Dicho grupo atómico es semejante al entorno dodecaédrico del circón¹⁷, lo cual favorecería la reactividad de los geles. Esta reactividad es menor de la esperada en un principio debido a la estabilización en estas vías de la fase circona tetragonal en la que el entorno del Zr es también semejante al que presentan las muestras crudas.

Los resultados obtenidos no nos permiten extraer ninguna conclusión en cuanto al desarrollo de las reacciones de polimerización en los geles, ya que no se ha encontrado ninguna evidencia directa de enlaces Si-O-M (M= Zr, Pr); pero este enlace (detectado en torno a 620-670 cm⁻¹ en la mayoría de silicatos y silicoaluminatos^{29,30}) no puede ser descartado a partir de las bandas que presentan las muestras ya que puede ser enmascarado por las bandas anchas entre 700 y 300 cm⁻¹ asociadas a la presencia de enlaces M-Cl.

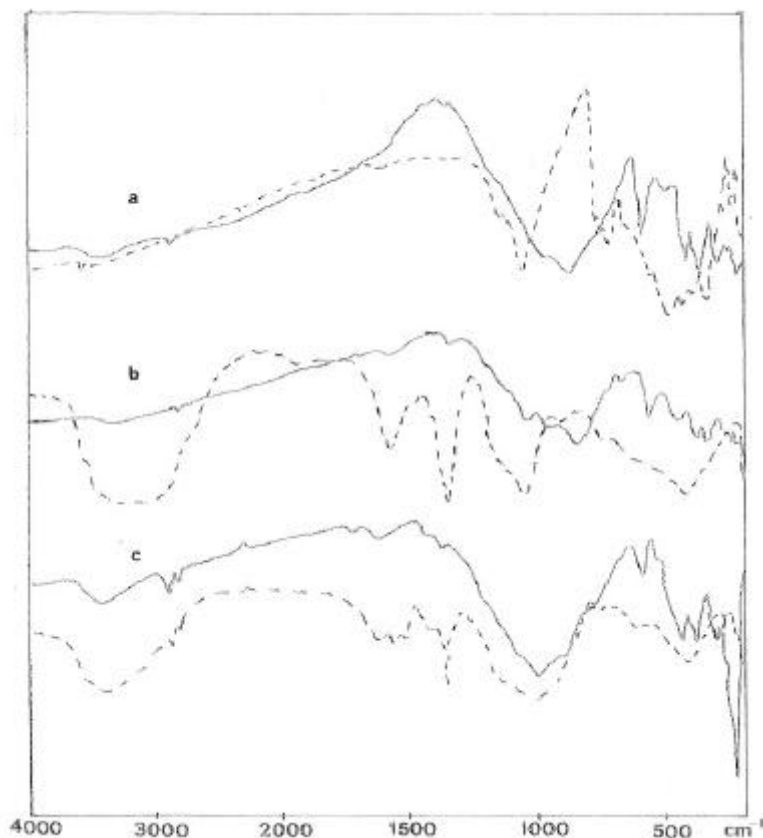


Figura 4.1 a) Espectros IR de muestras representativas: a) muestra polimérica con fluoruros (GPF). b) muestra gel coloidal sin fluoruros (GCSF). Crudas (---), calcinadas a 1.300 °C (___).

4.5.3 ESPECTROSCOPIA UV-V Y MEDIDAS COLORIMÉTRICAS.

En la Figura 4.1 se muestran los espectros UV-V de muestras representativas, a saber: amarillo asociado a Pr-ZrO₂(t) y amarillo asociado a Pr-ZrSiO₄ después de calcinar la muestra a 1.300 °C (pérdida relativa de color).

1. Coloración amarilla asociada al sistema Pr-ZrSiO₄.

Los espectros de las muestras calcinadas a 1.300 °C (en las que la fase predominante es circón) nos muestran unas bandas comunes en las tres vías. En la región del infrarrojo se detecta una banda a 1.525 nm, otra a 1.423 nm y una tercera a 1.020 nm que de acuerdo con G. De y col³¹ y la Figura 1.22 se asocian a las transiciones $^3H_4 \rightarrow ^3F_3$, $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$ y $^3H_4 \rightarrow ^1G_4$. En la región del visible se observa (ver Figura 4.1) una banda ancha 590-620 nm correspondiente a la transición $^3H_4 \rightarrow ^1D_2$, así como un hombro ancho, en torno a 400 nm, resultado del solapamiento de las bandas a 495, 481 y 443 (asociadas, de acuerdo con la Figura 1.22, a las transiciones $^3H_4 \rightarrow ^3P_0$, $^3H_4 \rightarrow ^3P_1$ y $^3H_4 \rightarrow ^3P_2$ respectivamente). En la región del ultravioleta se aprecia una banda a 320 nm poco definida debido al hombro antes mencionado. En las muestras sin fluoruros dichas bandas aparecen con un ligero desplazamiento a λ mayores (ver Figura 4.1 a).

En las muestras con fluoruros el intenso hombro alrededor de los 400 nm se asocia a la alta coloración amarilla de dichas muestras. Dicho hombro, aunque con menor intensidad se observa en el gel coloidal y en el polimérico sin fluoruros (GCSF, GPSF), el cual va asociado a una buena coloración amarilla de dichas muestras, destacando el amarillo de la muestra coloidal que es la que presenta un hombro más intenso. La muestra CESF en la que no se observa dicho hombro presenta una coloración gris (ver Tabla 4.5).

En todas las muestras aparece, tal como se ha comentado en el apartado 4.1, un mínimo de absorbancia a partir de 560 nm⁹ característico del pigmento amarillo de praseodimio-circón.

El aspecto similar de los espectros UV-V de las coloraciones amarillas asociadas a Pr-ZrSiO₄, tanto en muestras con adición de NaF como en las que no se adicionó el fluoruro, confirma que el complejo responsable del pigmento es el mismo. Este hecho está de acuerdo con la hipótesis encapsulada del pigmento Pr-ZrSiO₄. La adición de NaF sólo incrementa el grado de encapsulamiento de la fase cromófora de praseodimio gracias a que la fase Na₂Pr₈(SiO₄)₆F₂ lo estabiliza, impide su volatilización y permite que sea atrapado.

2. Coloración amarilla asociada al sistema Pr-ZrO₂(t).

En las muestras en las que aparece la coloración amarilla Pr-ZrO₂(t) asociada a la estabilización de la circona tetragonal se observa (ver Figura 4.1 b) un ligero hombro alrededor de 400 nm asociado a esa coloración amarilla.

Las diferencias entre el amarillo asociado a la circona tetragonal y el amarillito asociado al pigmento de praseodimio-circón se observan claramente en la Figura 4.1 b, con la presencia en éste último de un hombro más intenso alrededor de 400 nm, un mínimo de absorbancia a partir de 560 nm, una banda más intensa alrededor de 600 nm, y una ligera banda alrededor de 1.000 nm que no aparecen en el espectro de la muestra amarilla asociada a la circona tetragonal. Estos hechos, sobre todo el mínimo a 560 nm y la banda

diferencial en torno a 600 nm, evidencian una diferencia en cuanto a las características de valencia y/o de entorno de coordinación del cromóforo praseodimio en los pigmentos.

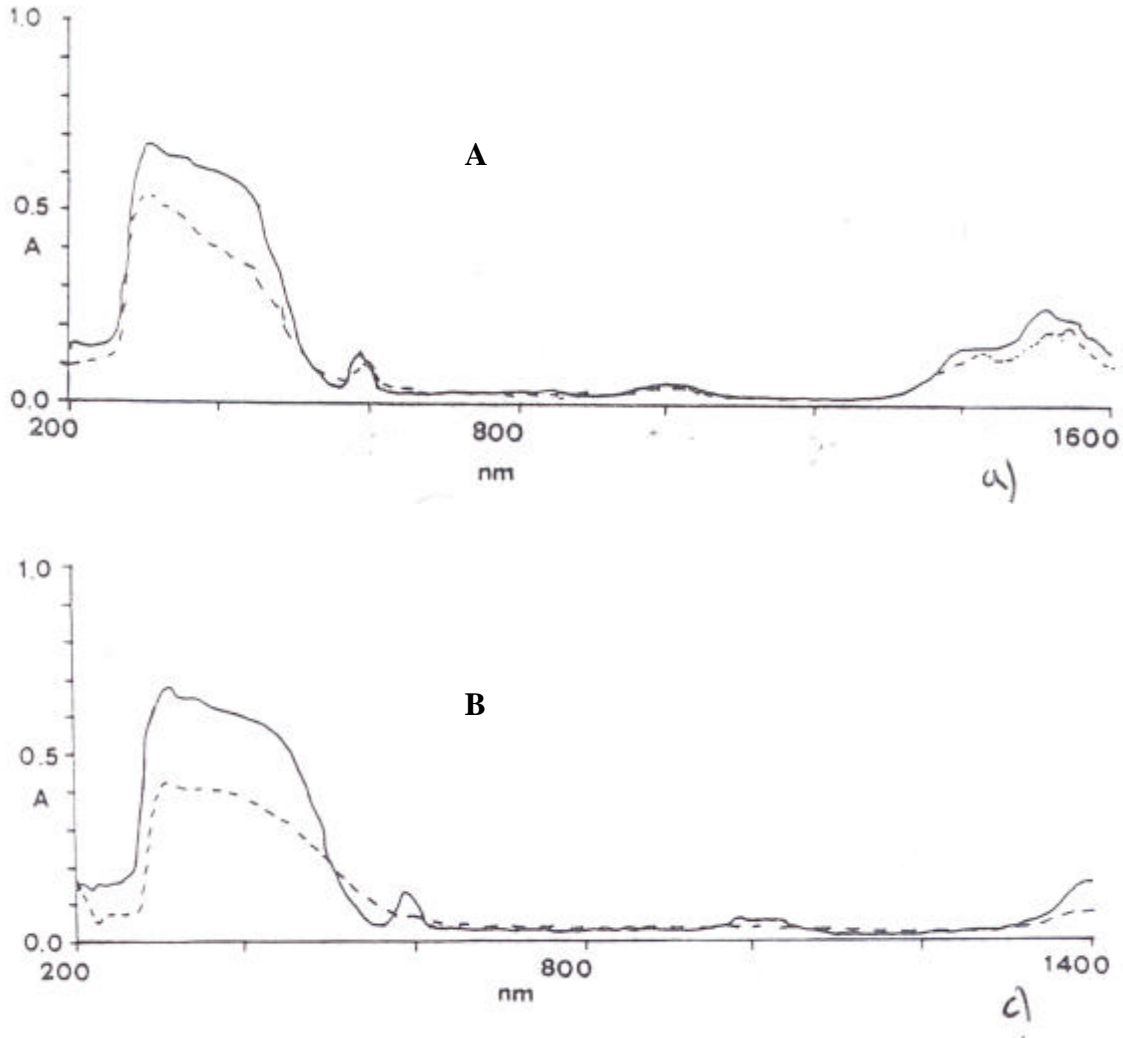


Figura 4.1 Espectros UV-V: a) GCF 1.300 °C (—), GCSF 1.300 °C (---), F 1.300 °C (—) y GCSF (asociado al sistema Pr-ZrO₂ (t) a 900 °C (--).

Las medidas L*a*b* expuestas en la Tabla 4.7 confirman las observaciones del UV-V.

El parámetro “b*” asociado al sistema pigmentante Pr-ZrSiO₄ en las muestras con fluoruros es mayor que el asociado al sistema Pr-ZrO₂(t), mientras que dicho parámetro es semejante en ambos sistemas en las muestras sin fluoruros. Por otra parte, las muestras asociadas al amarillo de circona adquieren tonalidades más rojizas (a* mayor) que las asociadas al circón. La claridad de los colores obtenidos es semejante en todas las muestras.

A 1.300 °C, en las muestras con fluoruros, el parámetro b* es ligeramente mayor en los geles, es decir, la componente cromática amarilla aumenta. En las muestras sin

fluoruros, es el coloide (GCSF) el que presenta una tonalidad más amarilla aunque con valores de b* menores que en las muestras con fluoruros.

La evolución del parámetro a* en estas muestras indica una tonalidad verde similar en todas ellas, excepto en GCSF donde dicha tonalidad es ligeramente menor. La claridad de los colores es semejante en todas las muestras, a excepción del GPSF que presenta una mayor claridad (L*= 94.0).

Tabla 4.7 Medidas colorimétricas L*a*b* de los polvos calcinados y l dominante.

Muestra-T(°C)	Sistema pigmentante	L*	a*	b*	x	y	λ
GCSF-800	Pr-(ZrO ₂ -t)	87,3	3,0	26,0	0,367	0,379	576
GCF-800	“	90,1	1,0	20,3	0,352	0,369	571
GCSF-900	“	90,3	1,4	24,6	0,361	0,377	574
GCF-900	“	90,2	0,3	28,7	0,366	0,386	574
CEF-1300	Pr-ZrSiO ₄	90,6	-6,7	41,4	0,371	0,416	571
GCSF-1300	“	91,0	-3,2	27,7	0,359	0,386	573
GCF-1300	“	90,0	-5,6	44,2	0,384	0,420	572
GPSF-1300	“	94,0	-6,6	23,8	0,346	0,381	571
GPF-1300	“	90,2	-5,3	43,2	0,384	0,420	572

La longitud de onda dominante medida sobre un diagrama cromático CIE x-y está en torno a los 570 nm en todas las muestras, correspondiente a la zona de la coloración amarillo verdosa, y amarilla en el diagrama cromático (ver Figura 4.2).

En el Pr₆O₁₁ utilizado como precursor de praseodimio tenemos presentes los dos estados de oxidación del praseodimio³² (Pr⁺³ y Pr⁺⁴) si bien la cantidad de Pr⁺⁴ es mucho mayor (~67%) que la de Pr⁺³¹⁶. Tanto el Pr⁺³ como Pr⁺⁴ (configuraciones f² y f¹ respectivamente) colocan sus electrones externos en orbitales 4f muy bien protegidos por los electrones 5s² y 5p⁶; de ahí que sean poco afectados por su entorno químico y por campos externos en general. En consecuencia, los espectros UV-V de ambas configuraciones deberían, en principio, presentar bandas de absorción muy agudas. En realidad esto no es así, y de hecho, hemos observado bandas anchas con desarrollo de un hombro significativo en torno a 400 nm en el caso de los dos pigmentos postulados: Pr-ZrO₂(t) y Pr-ZrSiO₄. La razón de estas bandas anchas se debe fundamentalmente a transiciones f → d, s ó p y a bandas de transferencia de carga con los ligandos³³. También la existencia de entornos asimétricos del praseodimio, como ocurre con este catión dispersado en matrices vítreas de sílice³¹, explicarían la anchura de las bandas observadas. Diferentes estudios¹⁶ utilizando otras técnicas como XANES llegan a la conclusión de la existencia de Pr⁺⁴ aunque no descartan la existencia de Pr⁺³.

4.- SISTEMA Pr-ZrSiO₄.

El hecho de que el espectro UV-V obtenido presenta unas bandas que se ajustan al espectro del ion Pr⁺³, así como la presencia de un hombro ancho en torno a 400 nm (resultado del solapamiento de las bandas a 495, 481 y 443) consecuencia del entorno asimétrico de dicho ion en la matriz cerámica, están de acuerdo con la existencia de Pr⁺³ distribuido homogéneamente en la matriz de circón en este pigmento.

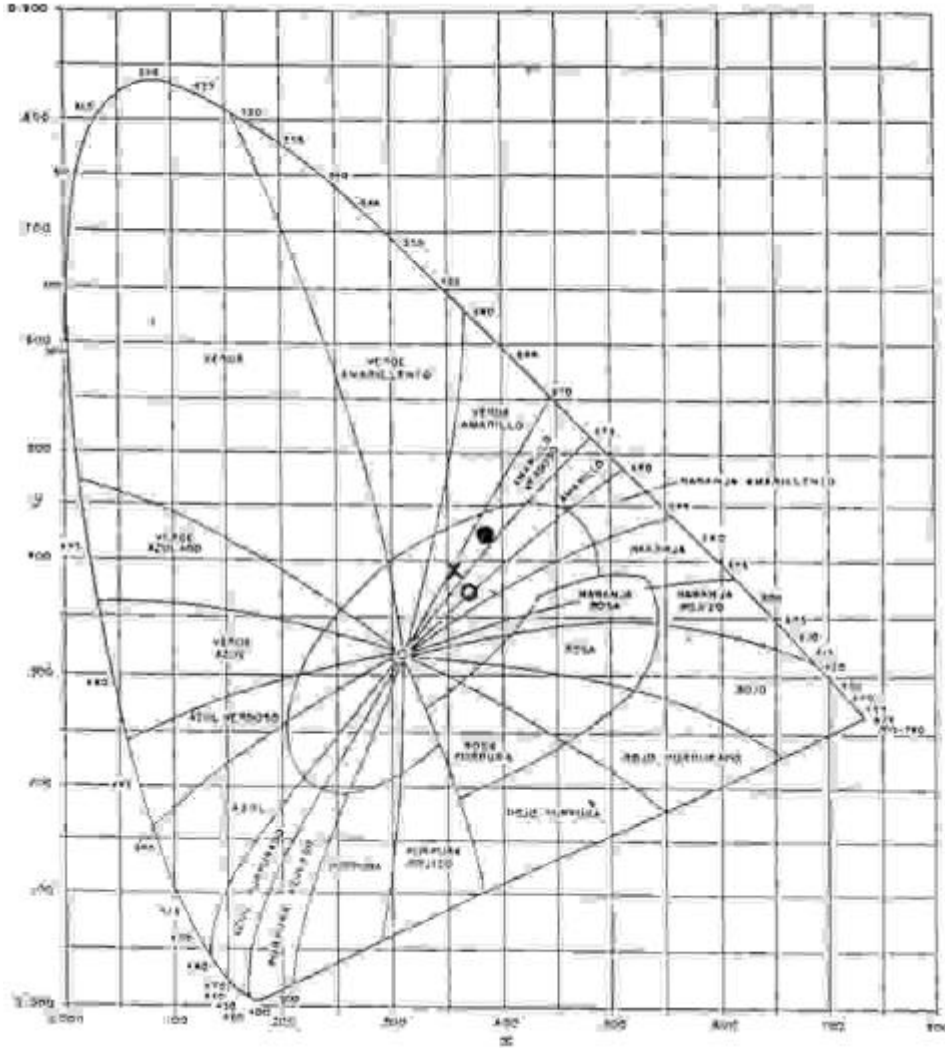


Figura 4.2 Diagrama cromático: (o) Coloración amarilla Pr-ZrO₂(t) (GCSF), (x) Coloración amarilla Pr-ZrSiO₄ (GCSF), (·) Coloración amarilla Pr-ZrSiO₄ (GCF).

3.Comportamiento de los colores frente al esmaltado.

Con el fin de evaluar como pigmento cerámico a los materiales obtenidos se procedió a esmaltar dichos colores en una frita transparente tradicional en un porcentaje del 5%. La composición de la frita y del esmalte se indican en el apartado 3.6.

La mezcla del esmalte fue molturada y homogeneizada en un molino de bolas y la barbotina fue depositada por el procedimiento tradicional de esmaltado por inmersión sobre un soporte cerámico de pasta blanca para revestimiento cerámico. La placa esmaltada se coció a 1.000 °C/1h. con gradiente térmico de subida de 10 °C/min.

La Figura 4.3 compara el resultado obtenido con las muestras cerámica con fluoruros (CEF) y gel coloidal con fluoruros (GCF) calcinadas a 1.000 °C y a 1.200 °C. La muestra cerámica a 1.000 °C no desarrolla color como era de esperar dado el color blanco del material, la muestra coloidal a 1.000 °C desarrolla un color de intensidad media ligado al sistema Pr-ZrO₂(t) (ver Tabla 4.5). La coloración ligada al sistema Pr-ZrSiO₄ (CEF y GCF calcinados a 1.200 °C) presenta una intensidad similar tanto en la vía cerámica como en la coloidal.

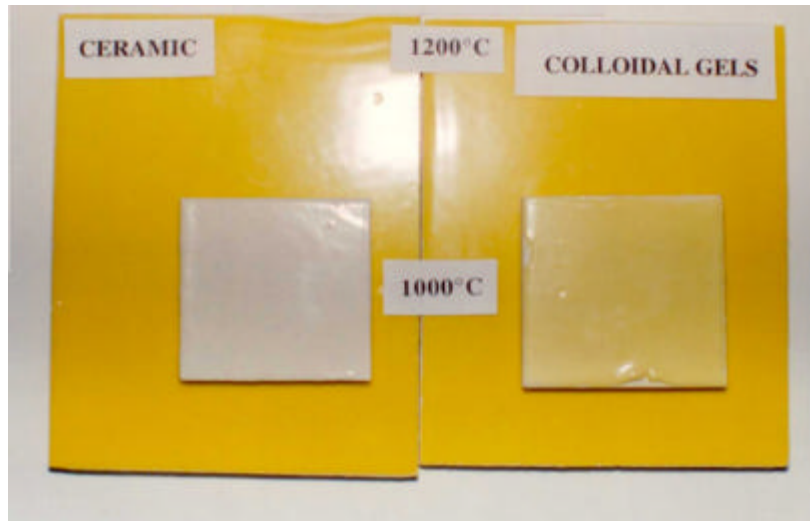


Figura 4.3 Fotografía de las muestras esmaltadas.
Derecha: GCF (1.000 °C, 1.200°C) . Izquierda: CEF (1.000 °C, 1.200 °C).

Con el fin de comprobar que en efecto la coloración Pr-ZrO₂(t) está ligada a la circonita tetragonal se preparó un esmalte con adición de 20 % de color. Al esmaltarlo por inmersión y cocerlo, en la placa cocida se detecta por DRX la presencia de ZrO₂(t) junto con picos de ZrSiO₄ (ver Figura 4.4).

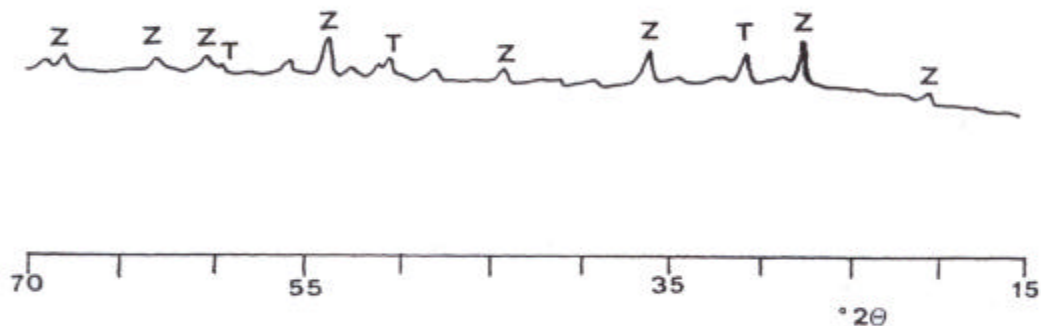


Figura 4.4 DRX de la muestra gel coloidal con fluoruros (GCF) calcinada a 1.000 °C esmaltada al 20% de color. T (ZrO₂ tetragonal), Z (ZrSiO₄).

4.5.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA (MEB-AXDE).

Se analizaron los polvos calcinados a 1.300 °C/12 h. En la Figura 4.1 y Figura 4.2 se presentan micrografías de muestras representativas. En dichas micrografías observamos como en todas las muestras aparecen aglomerados. En las muestras cerámicas y en el gel polimérico (ver Figura 4.1) dichos aglomerados son monolíticos con un tamaño de partícula medio de 4 µm en las muestras cerámicas y de 40 µm en los geles poliméricos. En los geles coloidales dichos aglomerados, con un tamaño medio de 6-20 µm, están formados por partículas esféricas de 1 µm en la muestra con fluoruros (ver Figura 4.2 b) y ligeramente menor en la muestra sin fluoruro (0,4 µm) (Figura 4.2 a).

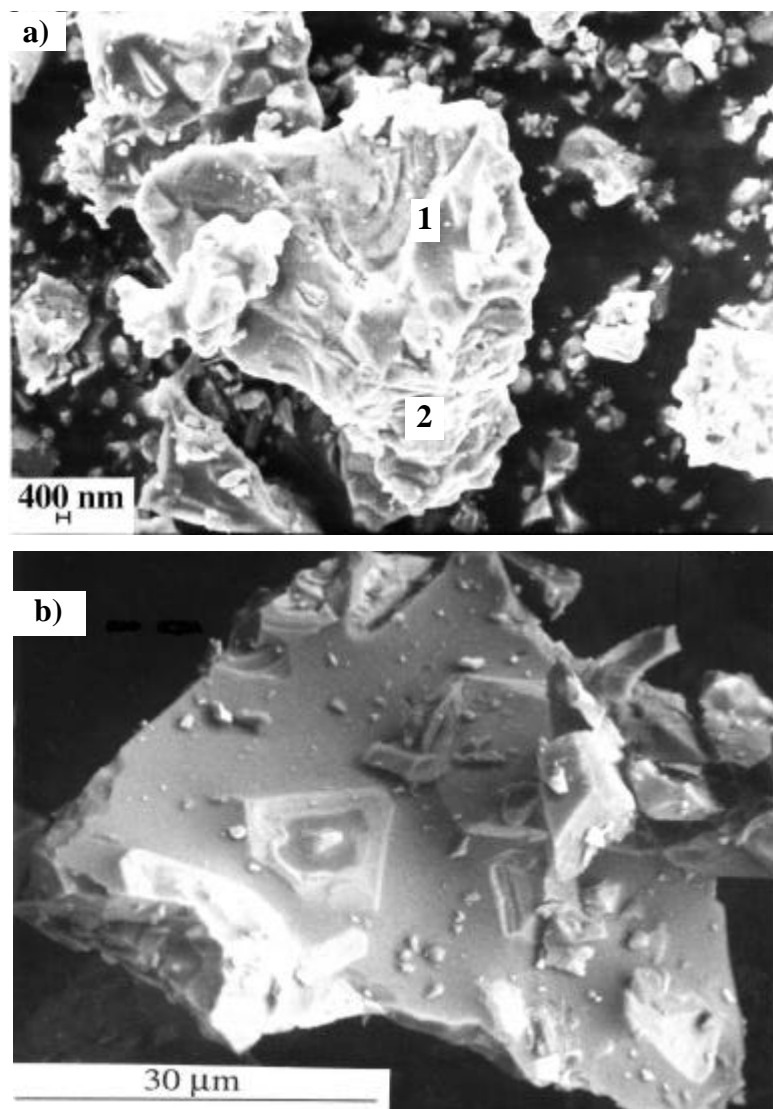


Figura 4.1 Micrografías MEB de los polvos a 1.300 °C: a) Muestra cerámica con fluoruros (CEF), b) Muestra gel polimérico con fluoruros (GPF).

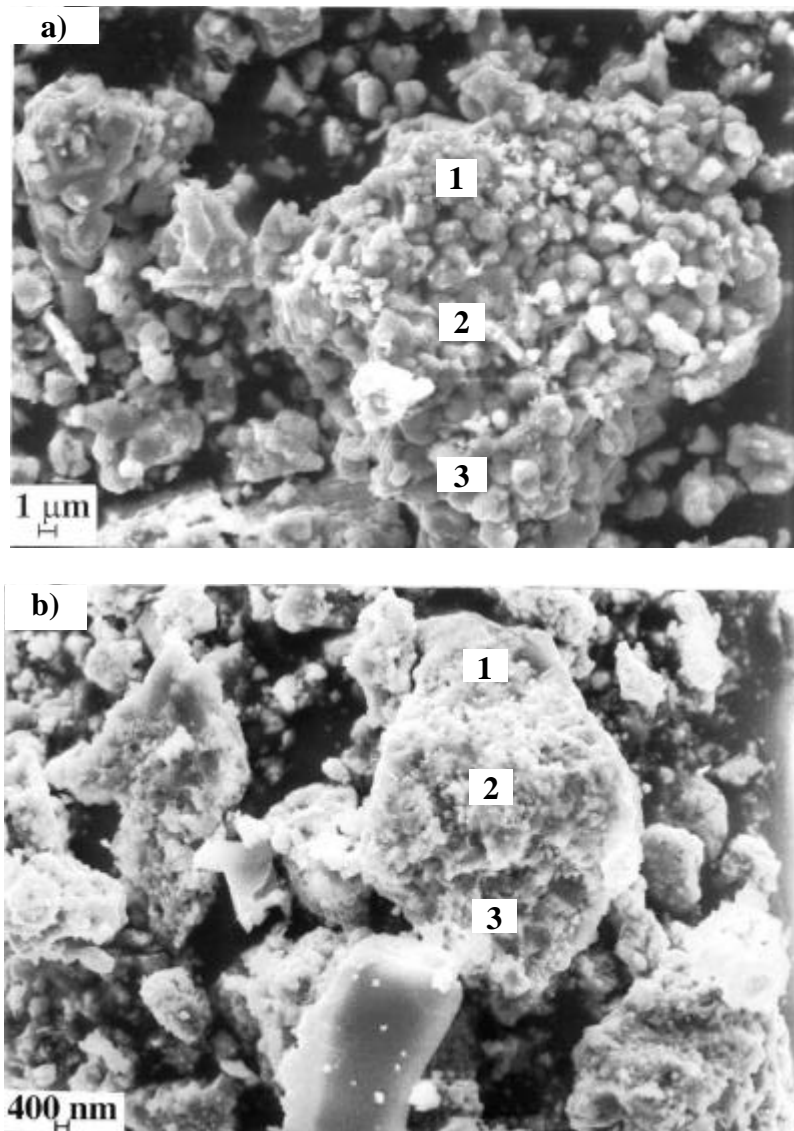


Figura 4.2 Micrografías MEB de los polvos a 1.300 °C: a) gel coloidal sin fluoruros (GCSF), b) gel coloidal con fluoruros (GCF).

Con el fin de estudiar la distribución del dopante en las partículas y, por tanto, conocer datos que permitan discutir la naturaleza del pigmento, se realizaron mapas de contenido y análisis AXDE globales en un campo óptico así como análisis puntuales en diferentes regiones del campo óptico (indicados en la Figura 4.1 y Figura 4.2). En la Figura 4.3 y Figura 4.4 se presenta, respectivamente, el mapa de contenido y el espectro AXDE obtenido en el microanálisis de muestras representativas. En la Tabla 4.8 se resumen numéricamente los resultados de los diferentes microanálisis efectuados.

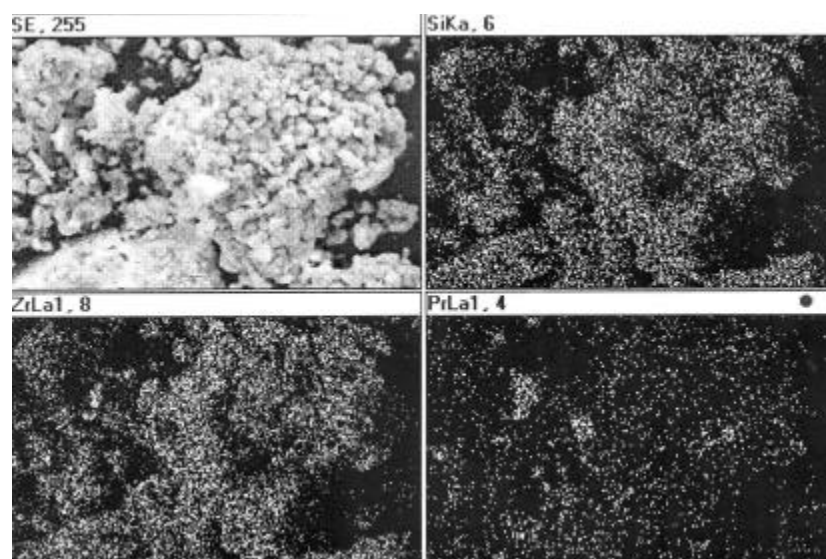


Figura 4.3 Mapa de contenido obtenido del microanálisis AXDE de una muestra representativa: GCF a 1.300 °C.

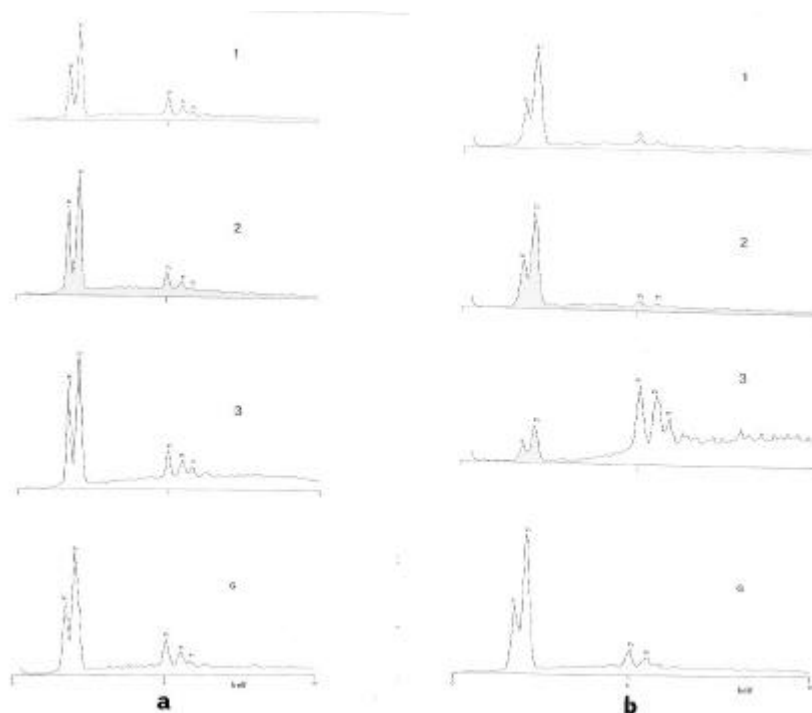


Figura 4.4: a) Espectro AXDE muestra GCSF 1.300 °C: 1, 2, 3 análisis puntuales, G análisis global; b) Espectro AXDE muestra GCF 1.300 °C: 1, 2, 3 análisis puntuales, G análisis global.

Del análisis de los resultados resaltamos dos hechos fundamentales:

(1) Hay una distribución poco homogénea del praseodimio en las muestras con fluoruros como se observa en el mapa de contenido de la muestra GCF (ver Figura 4.3), y en los resultados de la Tabla 4.8 . Esta disgregación es importante hasta el punto que en algún caso (Figura 4.4 b, análisis puntual 3) dicho óxido es detectado prácticamente puro. Este aislamiento estaría de acuerdo con la formación de encapsulados de praseodimio en el circón, confirmando la hipótesis barajada a partir de los datos obtenidos de medidas de parámetros reticulares.

(2) Hay una distribución homogénea del praseodimio en la muestra GCSF (ver Figura 4.4 a). Este hecho indicaría que el praseodimio no ha interactuado con los cristales de circón quedando pequeños cristales del cromóforo "esparcidos" en los granos, incapaces de generar alta intensidad de color.

Tabla 4.8 Resultados del microanálisis AXDE correspondientes a muestras representativas.

Muestra	Análisis	Pr ₂ O ₃	ZrO ₂	SiO ₂
CEF	Global	22,60	53,94	23,17
	AP1	31,90	44,46	23,64
	AP2	13,35	44,46	23,64
GCSF	Global	25,51	48,70	23,95
	AP 1	22,58	53,34	23,37
	AP2	16,67	53,33	29,95
	AP3	23,80	49,49	25,47
GCF	Global	21,36	56,05	21,34
	AP 1	9,70	69,80	19,96
	AP 2	9,05	66,39	23,82
	AP 3	70,59	18,90	8,52

AP= análisis puntual. 1, 2, 3: indica la región del campo óptico (ver Figura 4.1 y Figura 4.2) donde se realizaron los análisis puntuales.

A partir de los resultados obtenidos: no hay variación de parámetros reticulares respecto del circón, análisis por microscopía electrónica (AXDE), detección de la fase Na₂Pr₈(SiO₄)₆F₂ que se mantiene a altas temperaturas, espectro UV-V similar en las muestras con fluoruros y sin fluoruros, la hipótesis del pigmento encapsulado parece ser la más acorde.

Otra cuestión relevante sería ¿qué compuesto de praseodimio es el que queda atrapado en la red de circón ?. El UV-V como ya se comentó, es capaz de resolver la valencia del praseodimio: Pr⁺³ disperso en una matriz cerámica de circón, si bien no nos

aporta información en cuanto a la naturaleza del compuesto de praseodimio encapsulado. Los datos recogidos no permiten más que presunciones al respecto.

Al disolver el Pr₆O₁₁ en HNO₃ en la vía gel coloidal el material es amarillo y la valencia del Pr es evidentemente +3 ($E^0(\text{Pr}^{+4}/\text{Pr}^{+3}) = 2,9 \text{ v}$, $E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,229 \text{ v}$). En la muestra cerámica y en el gel polimérico seco se detecta Pr₆O₁₁. Por una parte, al aumentar la temperatura dicho óxido tiende a perder oxígeno³², modificando la razón Pr⁺³/Pr⁺⁴, por otro lado, dicho óxido reacciona con la sílice y el NaF estabilizando la especie Na₂Pr₈(SiO₄)₆F₂, donde la valencia del Pr es III y que se mantiene a altas temperaturas (ver Tabla 4.5). Además, en la formación de Pr₂O₃ en atmósfera reductora²⁰ a partir del Pr₆O₁₁ se comprueba como el óxido de praseodimio (III) se reoxida fácilmente al óxido de partida, donde como ya se ha comentado coexisten el Pr⁺³ y Pr⁺⁴. A partir de todo lo dicho, parece claro que el Pr⁺³ está presente en el medio de reacción en el momento de formación del pigmento. Las fases Pr₂O₃ o Na₂Pr₈(SiO₄)₆F₂, no detectadas por DRX, no pueden ser descartadas como fase ocluída en la red del circón. El que fuera esta última fase explicaría la coloración más intensa obtenida en las muestras con fluoruros.

4.6 BIBLIOGRAFÍA.

- ¹ R. Eppler, "Zirconia-Based colors for Ceramic Glazes"; Ceramic Bulletin **56**, [2],213-215 y 218, 1977.
- ² E. Kato and H. Takashima, "Study of the Zircon Family of pigments Together with Praseodymium Yellow"; rep. Gov. Ind. Re. Inst., Nagoya, **5**, 147-150, 1956.
- ³ C.A. Seabright, "Yellow Pigments for Ceramic Ware"; U.S. Patent 2,992,123, July 11, 1961.
- ⁴ C.A. Seabright, "Yellow Ceramic Pigments"; U.S. Patent 3,012,898, December 12, 1961.
- ⁵ F. T.Booth and G. N. Peel, "The Preparation and Properties of some Zirconium Stains"; British Ceramic Abstracts, **61**, (7) 359-401, 1962.
- ⁶ V.I. Matkovitch, P.M. Corbett, J. Amer. Ceram. Soc., **44**, 128, 1961.
- ⁷ K. Shaw, Ceramics, 207, 22, 1966.
- ⁸ R. Batchelor, Meeting of the Pottery Section, Brit. Ceram. Soc., York 3 April, 1974.
- ⁹ E.H. Ray, T.D. Carnahan, R.M.Sullivan, "Tin-Vanadium Yellows and Praseodimium yellows"; Ceramic Bulletin, **40** (1) 13-16, 1961.
- ¹⁰ R.A. Eppler, "Formation of Praseodimium-Doped Zircon Colors in Presence of halides"; Ind. Eng. Chem, Prod. Res. Develo., **10**, (3) 352-355, 1971.
- ¹¹ G. Monrós, "Síntesis y Caracterización de soluciones sólidas V-ZrSiO₄", tesis doctoral, Universitat de València, Abril 1991.
- ¹² R.A. Eppler, "Mechanism of formation of Zircon Stains"; J. Am. Ceram. soc., **53**, 457-462, 1970.
- ¹³ M. Trojan, Dyes Pigments **9**, 261, 1988.
- ¹⁴ A. Sieggel and M. Jansen, Z. Anorg. Allg. Chem. **583**, 67, 1990.
- ¹⁵ J.Andrés, J. Badenes, A. Beltrán, J. Carda, R. LLusar, G. Monrós and M. A. Tena, "Theoretical Description of Praseodymium-Doped Zircon: Analysis of the impurity centers Pr⁺³:ZrSiO₄", Third Euro-Ceramics, **1**, 279-284, 1993.
- ¹⁶ M. Ocaña, A. Caballero, A. R. González-Elípe, P. Tartaj, and C.J. Serna, "Valence and Localization of Praseodymium in Pr-Doped Zircon", J. of Sol. State Chemistry, **139**, 412-415, 1998.
- ¹⁷ G. Monrós, J. Carda, M.A. Tena, P. Escribano, J. Alarcón, "Effects of ZrO₂ precursors on the synthesis of V-ZrSiO₄ solid solutions by the sol-gel method", J. of Mat. Sci., **27**, 351-357, 1992.
- ¹⁸ M. Carmen Martí, "Nanocomposites de circonia tetragonal en matriz de sílice obtenidos a partir de alcóxidos metálicos; efecto del dopado con vanadio para obtener pigmentos cerámicos azules estables a alta temperatura"; Tesis de licenciatura, Universitat Jaume I, Noviembre 1992.

-
- ¹⁹ G. Monrós, J. Carda, M.A. Tena, P. Escribano, M. Sales, J. Alarcón, "Synthesis and Characterization of V₂O₅-SiO₂-ZrO₂ pigments by sol-gel method", J. of Non-Cryst. Sol., **588**, 147-148, 1992.
- ²⁰ T. Shimazaki, K. Terayama, T. Ishiguro, T. Yamazaki, M. Yoshimura, "Phase relations in the Pr-Cu-O system at 1.000 °C", J. Mat. Sci. Letters. 1795-1798, 1996.
- ²¹ R.C. Garvie, R.H. Hannick, R. T Pascoe, "ceramic steel?", Nature, **258**, 703, 1975.
- ²² V.S. Narajan, K.J. Rao, "Crystallization Studies of ZrO₂-SiO₂ Composite Gels", J. Mater. Sci., **24**, 2, 140-146, 1989.
- ²³ A.H. Heuer, N. Claussen, W.M. Kriven, M. Rühle, "Stability of Tetragonal ZrO₂ Particles in Ceramic Matrices", J. Am. Ceram. Soc., **65**,12, 642-650, 1982.
- ²⁴ M. Llusar, J.B. Vicent, M.A. Tena, E. Cordoncillo, P. Escribano, G. Monrós, "Análisis de las variables de síntesis de materiales compuestos circon-a-álumina", Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr. **35**, (6), 419-427, 1996.
- ²⁵ C. Anderson, T.K. Gupta, "Phase stability and Transformation Toughening in Zirconia", en "Advances in Ceramics 3, Science and Technology of Zirconia", Ed. by A.H. Heuer and L.W. Hobbs, The American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 1981.
- ²⁶ A.G. Evans, M. Burlingame, M. Droy, W.M. Kriven, "Martensitic Transformation In Zirconia-Particle Size Effects and Toughening", Acta. Metall. **29**, 447-456, 1981,.
- ²⁷ G. Monrós, J. Carda, P. Escribano and J. Alarcón, Br. Ceram. Trans. J. **90**, 157, 1991.
- ²⁸ M. Nogami, "Glass preparation of the ZrO₂-SiO₂ system by the Sol-Gel process from metal alcoxides", J. Non-Cryst. Solids, **69**, 415-23, 1985.
- ²⁹ Mineralogical Society, monograph 4, "The infrared spectra of minerals", (V.C. Farmer London, 1974), pags. 305 y 365.
- ³⁰ V.A. Kolesova, *Optika Spektrosk*, **6**, 38, 1959.
- ³¹ G.De, A. Licciulli, M. Nacucchi, "Uniformly dispersed Pr⁺³ doped silica glass by the sol-gel process", J. of. Non-Crystalline Solids, **201**, 153-158, 1996.
- ³² R.G. Biswas, A. Hartridge, K.K. Mallick, A. K. Bhattacharaya, "Preparation, structure and electrical conductivity of Pr_{1-x}La_xO_{2-dx}= 0,05, 0,1, 0,2", J. Mat. Sci. Letters, **16**, 1089-1091, 1997.
- ³³ Eyring, Le Roy, ed. Progress in Science and Technology of the rare Earth, Pergamon Press, London, 1.964.

5. SISTEMA PR-ZRO₂.

5.1 INTRODUCCIÓN.

Tal y como se ha comentado en la introducción del presente trabajo (apartado 1.2), se conocen una gran variedad de cationes (MgO, CaO, Y₂O₃, Sc₂O₃ etc.) que estabilizan a bajas temperaturas la circona cúbica y tetragonal, aunque el origen a nivel atómico de dicha estabilización no está muy claro. Estos cationes sustituyen al circonio en la red de la circona creando vacantes de oxígeno por compensación de carga, asociándose a esta sustitución y generación de vacantes la estabilización de la circona. Este proceso se puede explicar mediante un modelo cristalino^{1,2} en el cual los cationes dopantes tienden a un índice de coordinación 8 con el oxígeno, asociando las vacantes de oxígeno al circonio. La fuerte naturaleza covalente del enlace Zr-O favorece el índice de coordinación 7 para el Zr, así los polimorfos de alta temperatura son estabilizados cuando la media del índice de coordinación para el Zr se reduce, al dopar, a un valor medio aproximado de 7,5. En este modelo, la estabilización de la fase se explica mediante las posibilidades de las vacantes de oxígeno y el tamaño del dopante. Los cationes típicos que estabilizan los polimorfos de alta temperatura son cationes con mayor tamaño iónico, carga menor y más ionizables que el Zr.

Sin embargo, el modelo anterior no explica el hecho de que cationes tetravalentes como el Ce⁺⁴, que no generan vacantes de oxígeno o cationes de menor tamaño que el circonio (Fe⁺³, Ga⁺³), estabilicen también las fases metaestables. Estudios realizados por Ping Li y I-Wei Chen³ sobre el efecto de iones trivalentes en la estabilización de la circona tratan de dar una explicación a esos fenómenos. Para ello estudian la estructura local de circonas estabilizadas con Fe₂O₃, Ga₂O₃, Y₂O₃ y Gd₂O₃. Los resultados obtenidos permiten afirmar que todos estos cationes estabilizan las fases cúbicas y tetragonal: los de menor tamaño que el circonio sólo a temperaturas muy bajas 650°-850 °C, quizá por el método de preparación utilizado (coprecipitación de los precursores) y los de mayor tamaño consiguen su estabilización calcinando los polvos a mayores temperaturas. Esta diferencia en cuanto a la estabilización se explica por la diferente asociación de las vacantes del oxígeno. Mientras en los dopantes con mayor tamaño las vacantes de oxígeno están asociadas al circonio, los cationes de menor tamaño compiten por las vacantes de oxígeno con el circonio y ello produce, según Ping y col., una menor estabilización. Además, en los cationes trivalentes con menor tamaño se consigue una menor solubilidad porque crean una mayor distorsión de la red dado que Fe₂O₃ y Ga₂O₃ tienen una estructura cristalina muy diferente de la fluorita, mientras el Y₂O₃ y Gd₂O₃ las tienen muy similares. Según el modelo de Ho¹ se requiere una concentración mínima del 11 % molar de M₂O₃ para conseguir la estabilización de la circona cúbica con dopantes de mayor tamaño que el circonio, ya que esta concentración es la apropiada para que el circonio pueda tener tanto índice de coordinación 7 como índice de coordinación 8.

La estabilización de la circona cúbica puede lograrse mediante dos mecanismos: uno, la presencia de vacantes de oxígeno³, y otro, por cationes estabilizadores de la red⁴. Los trivalentes la estabilizan por el primero, según se ha comentado anteriormente, los tetravalentes por el segundo y los pentavalentes por una combinación de los dos⁵.

Algunos estudios con lantánidos⁶ establecen un campo de fase de circona tetragonal entre 1-15% de Ln₂O₃ (Ln= La, Nd, Sm, Eu), el cual depende del contenido del dopante y de la temperatura. La estabilidad de la circona tetragonal también depende de la estabilidad del pirocloro correspondiente, a saber, cuanto más estable es el pirocloro (Ln₂Zr₂O₇) menor estabilidad de la circona tetragonal. La estabilidad del pirocloro aumenta al aumentar el radio iónico del lantánido.

Los estudios realizados por Pretorius⁷ en el sistema ZrO₂-M₂O₃ (M=Sb, In, Y, Eu, Ho, Nd, Pr, Ce, Bi) a partir de la codescomposición directa de los precursores a 1.100 °C/2 h permiten afirmar que todos los M₂O₃ con la misma estructura que el Y₂O₃ (estructura cúbica) cuyo distancia media M-O cae dentro del intervalo del 5,4% de 226 pm (distancia media de la longitud de enlace Zr-O en la circona tetragonal) consiguen una estabilización del 100% de la circona tetragonal para una composición de M₂O₃ del 2,7 %. En el caso particular del praseodimio se indica en dicho estudio que sólo se consigue una estabilización del 90%, aún encontrándose dentro de este intervalo, porque el óxido de partida es el Pr₆O₁₁ y no el Pr₂O₃.

Con lo comentado anteriormente: considerando que el praseodimio (Pr⁺³/Pr⁺⁴) es un catión con mayor tamaño que el Zr⁺⁴, cuyo óxido Pr₂O₃ tiene la estructura tipo fluorita, y que en el sistema Pr-ZrSiO₄ del capítulo anterior se había obtenido, en las muestras obtenidas a partir de geles, un pigmento de praseodimio asociado a la circona estabilizada que había resistido la esmaltación en matriz vítrea, podría pensarse que el praseodimio fuera un catión estabilizador de los polimorfos de alta temperatura.

En la introducción del presente trabajo (apartado 1.1.2) se ha hecho referencia a la formación de pigmentos cerámicos a partir de circona. Entre los conocidos, únicamente el amarillo de V- ZrO₂(m) se utiliza a nivel comercial. Este pigmento ha sido estudiado por numerosos autores^{8,9} manteniéndose la controversia en torno a su naturaleza. Los pigmentos conocidos se asocian a la circona monoclinica y en ningún caso se referencian las fases metaestables (cúbica y/o tetragonal) como celdas huésped para la formación de pigmentos. Estas circonas han sido muy estudiadas por sus buenas propiedades mecánicas, eléctricas y químicas pero no como celdas huésped para pigmentos cerámicos. Quizá el que no sean estables a temperatura ambiente, el estar sometidas a elevadas temperaturas y el tener que ser incorporadas a una matriz vítrea para la esmaltación puede suponer un inconveniente para tal fin, si bien es cierto que estos mismos inconvenientes los presenta, a priori, el pigmento comercial asociado al sistema V-ZrO₂(m).

Por el hecho de ser un sistema poco estudiado, con el objetivo de estudiar el praseodimio como catión estabilizador de la circona y su papel como cromóforo en dicha red se prepararon las siguientes composiciones.

Tabla 5.1 Composición de las muestras.

muestra	Relación molar		% en peso	
	ZrO ₂	Pr ₂ O ₃	ZrO ₂	Pr ₂ O ₃
1	0,8	0,1	74,93	25,07
2	0,9	0,05	87,06	12,94
3	0,95	0,025	93,42	6,58

5.2 MÉTODOS DE SÍNTESIS.

5.2.1 MÉTODO TRADICIONAL CERÁMICO (CE).

Por este método se prepararon muestras de las tres composiciones. Los precursores utilizados (ver Tabla 5.2) se mezclaron y homogeneizaron en un molino de ágata tipo planetario, utilizándose acetona como medio dispersante. Una vez evaporada a temperatura ambiente la acetona el material resultante fue calcinado según tratamiento térmico previsto (apartado 5.3).

5.2.2 MÉTODO GEL COLOIDAL (GC).

Por este método sol-gel los precursores se disolvieron en 150 mL de agua, agitándose la disolución continuamente y a una temperatura de 70 °C durante una hora. Después de este tiempo se neutralizó la disolución con amoníaco concentrado hasta conseguir la gelificación a pH= 5-6. El gel obtenido se dejó madurar 7 días al aire, se secó en la estufa a 100 °C durante dos semanas y posteriormente se calcinó.

Los precursores se dosificaron para obtener una relación molar de acuerdo con la composición 1 (ver Tabla 5.2).

Tabla 5.2 Tabla de precursores.

Método	Precursores
CE	ZrO ₂ (baddeleyita), Pr ₆ O ₁₁ (Rhône Poulenc)
GC	ZrOCl ₂ .8H ₂ O(Merck), Pr(CH ₃ COO) ₃ .3H ₂ O (Johnson Matthey), NH ₃ *

*Agente de precipitación.

5.3 TRATAMIENTO TÉRMICO.

Las muestras cerámicas fueron calcinadas a diferentes temperaturas, 700 °C, 800 °C, 900 °C, 1.100 °C, 1.200 °C y 1.400 °C con tiempos de retención de 3 horas para cada temperatura.

El gel coloidal se sometió a un tratamiento térmico con tiempos de retención mayores, 12 h a cada temperatura. Las temperaturas de calcinación en este caso fueron 500 °C, 900 °C, 1.100 °C y 1.400 °C.

5.4 RESULTADOS Y CARACTERIZACIÓN.

5.4.1 DETERMINACIÓN DE FASES CRISTALINAS.

En la Tabla 5.3 se presentan los resultados obtenidos para la muestra gel coloidal. En ella podemos observar como a 500 °C el sistema permanece prácticamente amorfo. A 900 °C se detectan con picos muy anchos y de poca intensidad de circona tetragonal. En la difracción del polvo calcinado a 1.100 °C se observan (ver Figura 5.1) unos dobletes, de menor intensidad que los picos anteriores, a valores de $2\theta = 30, 35, 50$ y 60 asignables a la circona tetragonal/cúbica. Este hecho nos indica que el sistema está todavía evolucionando y todavía no tenemos fases cristalinas completamente desarrolladas. En la última calcinación realizada a 1.400°C observamos unos picos bien definidos y de gran intensidad asociados al pirocloro de circonio (Pr₂Zr₂O₇) así como circona monoclinica.

La coloración de las muestras es amarilla durante todo el proceso térmico aumentando la tonalidad al aumentar la temperatura.

Tabla 5.3 Tabla de Difracción de RX (método gel coloidal).

Método	500 °C/12 h.	900 °C/12 h.	1.100 °C/12 h.	1.400 °C/12h.
GC1	T(md) a	T(md) a	T(md) a	M(d), Py (mf) a

GC1: muestra preparada por el método gel coloidal de composición 1. **Fases cristalinas:** T (ZrO₂ tetragonal), M (ZrO₂ monoclinica), Py (Pr₂Zr₂O₇), **Intensidad de los picos:** mf (muy fuerte), d (débil), md (muy débil). **Color de las muestras:** a (amarillo).

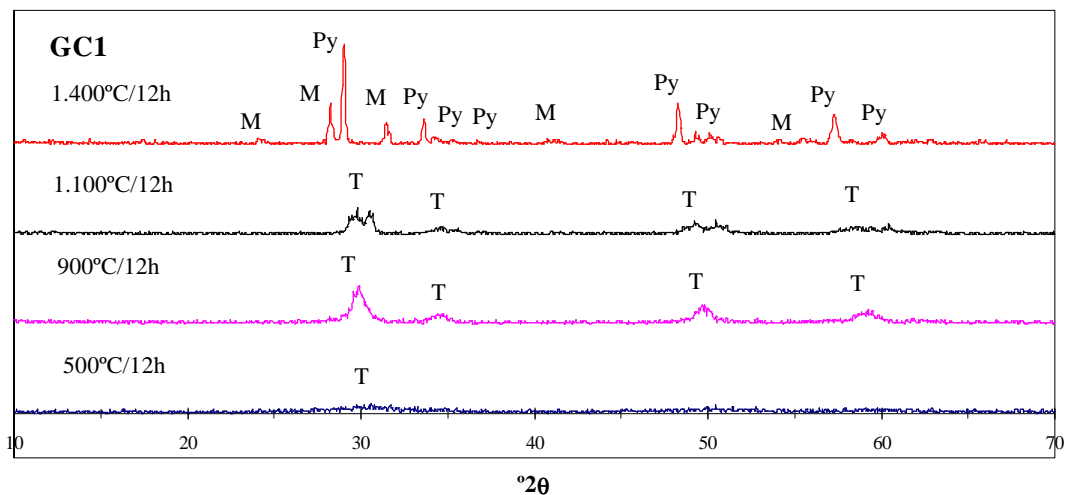


Figura 5.1 Evolución de fases cristalinas en función de la temperatura en la ruta gel coloidal (GC1).

En la Tabla 5.4 se observan las fases cristalinas detectadas en función de la temperatura de calcinación y de la riqueza en praseodimio en las muestras cerámicas. La evolución que presentan las diferentes composiciones es semejante: circona monoclinica como fase mayoritaria en todas las muestras y óxido de praseodimio (Pr₆O₁₁) como segunda fase cristalina. A 1.000 °C se detecta, en las muestras más ricas en praseodimio (CE1 y CE2) una tercera fase cristalina, a saber, el pirocloro de circonio (Pr₂Zr₂O₇) (ver Figura 5.2). En la muestra más pobre en praseodimio (CE3) dicha fase se detecta a 1.200 °C. En los polvos calcinados a 1.400 °C se detectan el pirocloro de praseodimio y la circona monoclinica, siendo el primero la fase predominante en la muestra CE1 más rica en praseodimio, al igual que ocurría en el coloide.

Para las composiciones de trabajo y según el tratamiento térmico seguido, en ninguna de las dos rutas de síntesis se ha estabilizado el polimorfo de circona de alta temperatura. La estabilidad del pirocloro de praseodimio detectado a la temperatura máxima de calcinación como fase predominante sería el factor determinante, tal y como se ha comentado en el apartado 5.1, en la no estabilización de la circona tetragonal/cúbica.

Tabla 5.4 Difracción de RX (método cerámico).

Temperatura	CE1	CE2	CE3
700°C	M(mf), Pr (d) g	M(mf), Pr (d) g	M(mf), Pr (md) g
800°C	M(mf), Pr (d) g	M(mf), Pr (md) g	M(mf), Pr (md) g
900°C	M(mf), Pr (d) g	M(mf), Pr (md) g	M(mf), Pr (md) g
1.000°C	M(mf), Pr (d) Py (md) a	M(mf), Pr (md) Py (md) a	M(mf), Pr (md) g
1.200°C	M(mf), Pr (md) Py (m) a	M(mf), Pr (md) Py (d) a	M(mf), Pr (md) Py (md) a
1400°C	M(f), Py(mf) a	M(mf), Py(f) a	M(mf), Py(d) a

Fases cristalinas: T (ZrO₂ tetragonal), M (ZrO₂ monoclinica), Py (Pr₂Zr₂O₇), Pr (Pr₆O₁₁). **Intensidad de los picos:** mf (muy fuerte), f (fuerte), m (medio), d (débil), md (muy débil). **Color de las muestras:** a (amarillo), g (gris). **Referencia de las muestras:** CE1 (ruta cerámica de composición 1), CE2 (ruta cerámica de composición 2), CE3 (ruta cerámica de composición 3).

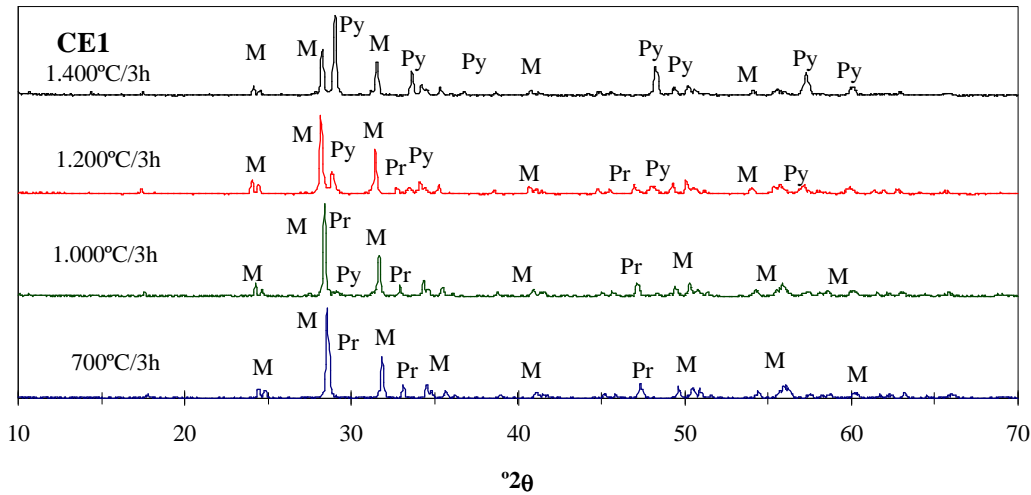


Figura 5.2 Evolución de fases cristalinas en función de la temperatura en la ruta cerámica (muestra CE1).

5.4.2 ESPECTROSCOPIA UV-V Y MEDIDAS COLORIMÉTRICAS.

Se caracterizaron por espectroscopía UV-V los polvos calcinados a 1.400 °C que desarrollaban propiedades pigmentantes.

Los espectros obtenidos presentan bandas similares en todas las muestras: una banda a 225 nm, otra a 270 nm y una banda intensa en torno a 300 nm en la región del UV, un hombro alrededor de 400 nm responsable de la coloración amarilla y una banda de intensidad débil a 590 nm en la región del visible y tres bandas a 1.020, 1.400 y 1.525 nm en la región del infrarrojo (Figura 5.1).

Las diferencias más significativas que presenta el espectro UV-V del sistema Pr-ZrO₂ respecto del pigmento amarillo de Pr-ZrO₂(t) en matriz de sílice del capítulo anterior (ver Figura 4.10) son las siguientes: bandas intensas a 220 nm, 270 nm y banda más aguda a 300 nm, una menor anchura del hombro en torno a 400 nm y la banda a 1.020 nm no observada en el sistema Pr-ZrO₂(t) en matriz de sílice. Estas diferencias reflejan un entorno diferente del praseodimio en cada muestra.

La evaluación colorimétrica de las muestras se llevó a cabo midiendo las coordenadas CIEL*a*b* que vienen reflejadas en la Tabla 5.5.

Las muestras cerámicas presentan una mayor claridad que el coloide y una tonalidad menos rojiza. La muestra que presenta una mayor tonalidad amarilla es la CE1 junto con el coloide. Estas muestras son las más ricas en praseodimio y aquellas que presentan un mayor desarrollo del pirocloro tal como se ha detectado por DRX (ver Tabla 5.4).

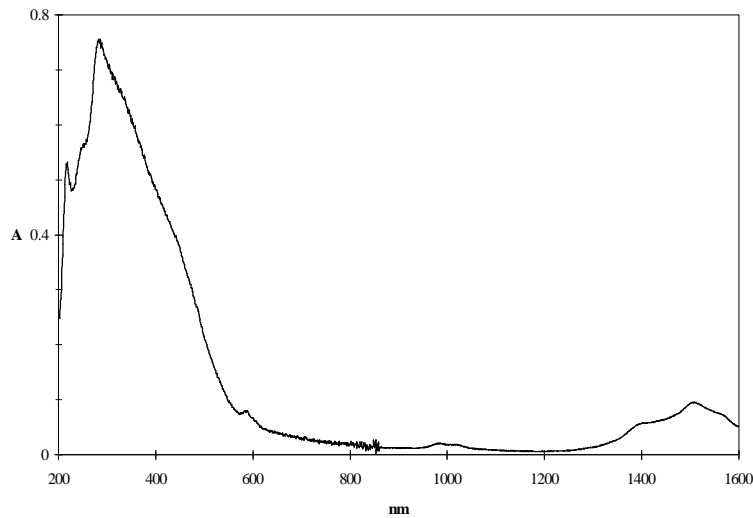


Figura 5.1 Espectro UV-V de la muestra CE1 calcinada a 1.400 °C.

*Tabla 5.5 Medidas colorimétricas (L*a*b*) de los polvos calcinados a 1.400 °C.*

Método/composición	L*	a*	b*	x	y	λ
CE1	90	2	31	0,372	0,389	575
CE2	89	1	26	0,362	0,381	575
CE3	86	1	21	0,356	0,372	575
GC1	63	6	29	0,395	0,395	579

Para evaluar el pigmento obtenido como pigmento cerámico se esmaltaron muestras representativas al 5% y al 20% (con el fin de ser caracterizado por DRX). Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 5.6, en la que destaca la interesante coloración amarilla de la muestra preparada por la ruta gel coloidal (GC1). Las fases cristalinas detectadas por DRX fueron: circona monoclinica como fase predominante, circón y circona cúbica con picos de intensidad muy débil. A partir de estos resultados no es posible asociar la coloración obtenida a una fase cristalina determinada. Este estudio será objeto de posteriores investigaciones.

Tabla 5.6 Medidas del color de las muestras esmaltadas en una frita transparente con un 5% de color.

Método/composición	L*	a*	b*	x	y	λ
CE1	89	-1	30	0,367	0,390	571
GC1	79	4	39	0,398	0,408	578

En el apartado 6.3 se compara el sistema pigmentante del presente capítulo con los demás sistemas pigmentantes obtenidos en el presente trabajo.

5.6 BIBLIOGRAFÍA.

- ¹ S. M. Ho, “*On the Structural Chemistry of Zirconium Oxide*”, Mater. Sci. Eng., **54**, 23-29, 1982.
- ² M. Yoshimura, “*Phase Stability Zirconia*”, J. Am. Ceram. Soc. Bull., **67**, 1950-55, 1988.
- ³ Ping Li and I-Wei chen, “*Effect of Dopants on Zirconia Stabilization-An X-ray Absortion Study: I, Trivalent Dopants*”, J. Am. Ceram. Soc., **77**, {1}118-28, 1994.
- ⁴ P. Li and I-W. Chen and J. E Penner-Hahn, “*The Effect of Dopants on Zirconia Stabilization-An X-ray Absortion Study: II, Tetravalent Dopants*”, J. Am. Ceram. Soc., **77**, {5}1281-88, 1994.
- ⁵ Ping Li and I-Wei chen, “*Effect of Dopants on Zirconia Stabilization-An X-ray Absortion Study: III, Charge-Compensating Dopants*”, J. Am. Ceram. Soc., **77**, {5}1289-95, 1994.
- ⁶ E.R. Andrievskaya, L. M. Lopato, “*Influence of composition on the T®M transformation in the systems ZrO₂-Ln₂O₃ (Ln= La, Nd, Sm, Eu)*”. J. Mat. Sci., **30**, 2591-2596, 1995.
- ⁷ G. Pretorius, “*A stabilization mechanism of M₂O₃ c-type rare earth tetragonal stabilized ZrO₂ via co-decomposition*”, J. Mat. Sci., **30**, 720-723, 1995.
- ⁸ G. Monrós, J. Carda, M. A. Tena, P. Escribano, and J. Alarcón, Br. Ceram. Trans. J. **90**, 157, 1991.
- ⁹ P. Tartaj, C.J. Serna, J. Soria, M. Ocaña, “*Origin of color in aerosol-derived vanadium-doped zirconia pigments*”, J. Mater. Res. **13**, {2} Feb. 1998.

6. SISTEMA Pr-(Ca-ZrO₂).

6.1 INTRODUCCIÓN.

Las circonas estabilizadas se caracterizan por sus excelentes propiedades eléctricas y químicas. Entre los óxidos estabilizadores más frecuentes, tal y como se ha comentado en el apartado 1.2, está el CaO. Por ello, el sistema CaO-ZrO₂ ha sido objeto de estudio por numerosos investigadores.

Conocer la relación entre la fase estable y metaestable en estos sistemas basados en circonas es muy importante porque nos permite una mejor comprensión de las fases estabilizadas y de las transformaciones que pueden ocurrir en el sistema. Se pueden seguir diferentes métodos de preparación (reacción en estado sólido, método sol gel, activación mecánica, etc.) para conseguir las condiciones de equilibrio de una determinada composición. En todos ellos hay varios factores, a saber: la historia térmica, el tamaño de grano, la homogeneidad, las condiciones de calentamiento y de enfriamiento, que se tienen que considerar para explicar los hechos que ocurren en una determinada región del sistema, incluyendo la formación de fases metaestables. Si además, dicho fenómeno de metaestabilidad está presente en un intervalo estrecho de temperatura, el establecimiento de los campos de existencia en el diagrama de fases es complicado. Por ello es difícil lograr un consenso entre los diferentes autores a la hora de explicar un mismo fenómeno dentro de un mismo sistema. Así por ejemplo en la zona rica en ZrO₂ del sistema CaO-ZrO₂ (entre 7% y 24% molar de CaO) Dickerson y Heuer¹ consideran que la anchura del campo de existencia difásico CaZr₄O₉ + circona cúbica es mayor que la indicada por P. Durán y col.². Por otra parte Stubican y col.^{3,4}, señalan la existencia de un eutectoide a 1.140 °C para una composición del 17% en CaO, mientras P. Durán y col.⁵ consideran el mismo eutectoide a 1.080 °C. Algunas de las discrepancias en los diagramas de fase se explican, o bien porque el estado de equilibrio no se ha logrado, o bien por la posibilidad de una fluctuación composicional como consecuencia de la evaporación no sólo de CaO sino también de ZrO₂ a muy altas temperaturas. En la Figura 6.1 se presenta el diagrama de fases dado por Stubican⁴ para el sistema CaO-ZrO₂.

Como se puede observar en dicho diagrama de fases, la circona cúbica se descompone bajo la temperatura eutectoide en circona tetragonal y CaZr₄O₉. Además cambia a circona monoclinica a bajas temperaturas. Todo ello con una cinética muy lenta dominada por la difusión de los cationes por lo que es difícil desestabilizar la circona cúbica. En algunos casos la fase aparentemente cúbica en términos de DRX se identifica como tetragonal por espectroscopia Raman⁶.

Muchas de las excelentes propiedades que presentan estos sistemas están controladas en gran parte por las vacantes de oxígeno, de ahí que el estudio de este tipo de defecto sea fundamental para tener una buena comprensión de esas propiedades y se vincule además con la aplicación y mejora de la ZrO₂ en gran cantidad de dispositivos. En el caso particular de las muestras de circona estabilizadas en fase cúbica con óxido de calcio, se sabe que los iones Ca⁺² ocupan sustitucionalmente las posiciones de los iones Zr⁺⁴, con generación de vacantes de oxígeno para compensar la carga.

La concentración de vacantes de oxígeno depende de la composición y es independiente de la temperatura⁷. En este caso, la concentración de vacantes de oxígeno es prácticamente igual a la de los iones Ca⁺². Estas vacantes producen una alta conductividad eléctrica atribuida a la movilidad del ión oxígeno. En este sistema la conductividad es completamente iónica⁸.

La concentración y distribución de vacantes se puede modificar mediante tratamientos de carácter químico-reductor (en atmósfera inerte). Bajo estas circunstancias los cristales estabilizados se colorean modificando sus propiedades ópticas y eléctricas⁹. Las variaciones observadas en diferentes tipos de circonas, tanto en la tonalidad como en la intensidad del color, han sido relacionadas con la presencia de dos bandas anchas de absorción óptica, una en la zona ultravioleta (UV) y otro en la azul-verdosa del espectro visible. En ambos casos el origen de estas bandas se ha atribuido a defectos asociados a vacantes de oxígeno, aunque no esta claro el origen de las mismas¹⁰.

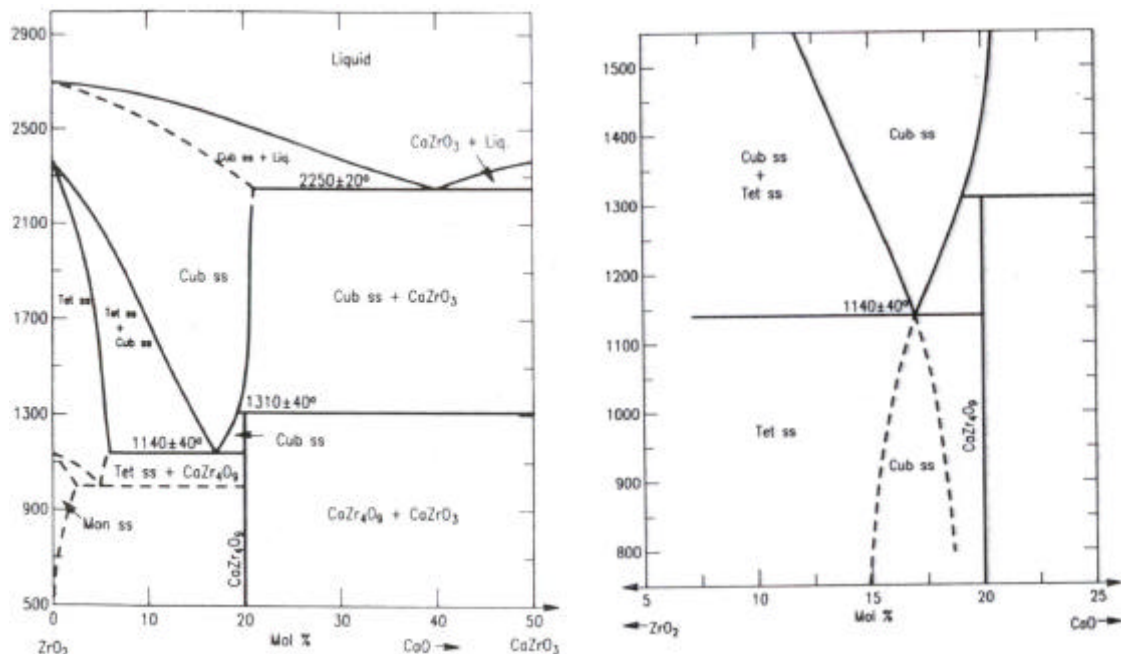


Figura 6.1 Izquierda diagrama de fases para el sistema CaO-ZrO₂⁴. Derecha: ampliación de la zona rica en circona en las proximidades del eutectoide.

En los capítulos 6 y 7 se presenta el estudio del sistema Pr₂O₃-CaO-ZrO₂. El praseodimio introducirá nuevas vacantes de oxígeno a la circona estabilizada con CaO y podrá actuar como ion cromóforo modificando las propiedades ópticas del sistema. En el estudio de este sistema hay que distinguir dos partes claramente diferenciadas: una primera parte (apartado 6.2), en la que se estudia la circona estabilizada con CaO y dopada con praseodimio con el fin de evaluar dicha red como red huésped para pigmentos cerámicos y una segunda parte (capítulo 7), en la que se estudia el efecto de la utilización de diferentes vías de síntesis en el sistema Ca-ZrO₂ así como la influencia del praseodimio en dicho sistema para las mismas vías de síntesis.

6.2 SISTEMA PIGMENTANTE Pr-(Ca-ZrO₂).

6.2.1 INTRODUCCIÓN.

En el capítulo 5 se estudio el sistema Pr₂O₃-ZrO₂ con el objetivo de comprobar el efecto del praseodimio en la estabilización de los polimorfos de alta temperatura de la circona y a su vez estudiar la coloración del sistema y su utilidad como pigmento cerámico. La conclusión de dicho estudio nos permitió afirmar que el praseodimio no es un catión estabilizador de dichos polimorfos.

En el presente apartado se presenta la utilización de un catión estabilizador conocido como es el calcio, y se dopa el sistema CaO-ZrO₂ con praseodimio con el fin de evaluar la circona estabilizada como posible red huésped para la obtención de pigmentos cerámicos. La entrada del calcio en la red de la circona crea, como se ha comentado anteriormente, vacantes de oxígeno que pueden aumentar la solubilidad del praseodimio en la red de la circona como ocurre con otros cationes¹¹. Además, el hecho de que no se tengan referencias bibliográficas del sistema Pr₂O₃-CaO-ZrO₂ y pocos estudios con la diversidad de métodos de síntesis aquí utilizados (ninguno en la síntesis de circonas estabilizadas por el método del gel protegido en gelatina¹²) fue lo que impulsó la realización del presente estudio.

Se eligieron tres composiciones (ver Tabla 6.1) con la razón molar CaO-ZrO₂ a la derecha, a la izquierda y dentro de la región de circona cúbica metaestable extendida por debajo del eutectoide según el diagrama de fases anterior⁴. Con esta elección se pretendía obtener con cierta seguridad la fase metaestable a la temperatura de trabajo (1.100°C) y así poder conseguir los objetivos planteados.

Tabla 6.1 Composiciones de las muestras.

composición	Relación molar			% peso		
	ZrO ₂	CaO	Pr ₂ O ₃	ZrO ₂	CaO	Pr ₂ O ₃
1	76	14	5	79,37	6,65	13,98
2	73	17	5	77,57	8,21	14,22
3	70	20	5	75,70	9,83	14,47

6.2.2 MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.

Todas las muestras se prepararon por diferentes vías sol-gel con el fin de comparar la influencia del método de síntesis. La vía cerámica con una menor reactividad que los geles, necesita temperaturas superiores a las de trabajo para la estabilización de la circona metaestable, por lo que no se prepararon muestras por esta vía. Seguidamente se describen las cuatro rutas de síntesis empleadas para cada una de las composiciones objeto de estudio. En la Figura 6.1 se esquematizan los pasos seguidos en cada síntesis. Los precursores vienen indicados en la Tabla 6.3.

6.2.2.1 Método gel coloidal (GC).

En este método Sol-Gel los precursores fueron disueltos en 150 mL de agua, manteniéndose la disolución en agitación continua y a una temperatura de 70 °C durante una hora. Posteriormente se neutralizó la disolución por adición, gota a gota, de una disolución de amoníaco concentrado, hasta gelificación de la muestra (pH= 5-6). Los geles así obtenidos se dejaron madurar 7 días al aire, después se secaron en la estufa a 100 °C durante 2 semanas y finalmente se sometió al tratamiento térmico previamente diseñado.

6.2.2.2 Método de la resina de citratos (CI).

En este método (ver Figura 6.1 b) utilizado por primera vez por Pechini¹³ los precursores se disolvieron en 50 mL de agua, calentándose la disolución y manteniéndose aproximadamente a 80 °C durante 1 h. en agitación continua. A esta disolución se le añadió una mezcla de ácido cítrico, como agente complejante, y etilenglicol. Se dosificaron ambos compuestos orgánicos de forma que estuvieran en la relación molar 1:1 con los cationes metálicos. La razón de operar de esta manera es porque si se añadía el ácido cítrico sobre la disolución de los precursores se producía, antes de añadir todo el cítrico, la gelificación de dicha disolución. Aún así, se produjo la mencionada gelificación a pH= 1. Dicho gel (coprecipitado) se introdujo en la estufa durante 2 semanas para su secado. Las muestras ya secas fueron carbonizadas sobre una placa calefactora a una temperatura entre 150 y 250 °C para posteriormente ser calcinadas según el tratamiento térmico previsto. Este proceso de carbonización destruye el polímero obtenido tras el secado, si bien los cationes quedan retenidos¹² y distribuidos de forma homogénea en el sólido resultante.

6.2.2.3 Método del gel protegido en gelatina (GE).

En este método se utiliza el efecto quelato de la gelatina, unido a su capacidad para proteger los coloides que nuclean cuando se evapora el disolvente¹², resultando un método muy similar al de los citratos. En la Figura 6.1c se presenta el diagrama de flujo correspondiente.

Los precursores fueron disueltos en 70 mL de agua, manteniéndose la disolución en agitación continua y a una temperatura de 70 °C durante 1 h. Por otra parte, se disolvió la gelatina para obtener una disolución final de 20 g/L y una concentración de cationes 0,1 mol/L. Se mantuvo en agitación y a 70 °C durante cuatro horas. Posteriormente maduraron a 4 °C durante 1,5 semanas. Después de este tiempo los geles obtenidos se secaron durante dos semanas en la estufa para finalmente calcinarlos.

6.2.2.4 Método del gel polimérico (GP).

La ruta polimérica a partir de alcóxidos supone la hidrólisis-condensación lenta y conjunta de alcóxidos de los cationes precursores, tal y como se indicó en la introducción (apartado 1.4.3). En nuestro caso se utilizaron como precursores un alcóxido de circonio, acetato de praseodimio y cloruro de calcio (ver Tabla 6.3). Para realizar este procesado fue necesario un sistema de reflujo. La reacción se llevó a cabo mediante catálisis ácida (HNO₃ 3M), utilizando una mezcla etanol/agua como disolvente.

En la Figura 6.2d se esquematiza el proceso llevado a cabo. Sobre la dosificación adecuada de mezcla etanol/agua se añadió la cantidad necesaria de ácido nítrico, acetilacetona y el precursor de praseodimio. La acetilacetona fue introducida como agente controlador de hidrólisis, con el fin de evitar, mediante su efecto quelato, la hidrólisis catastrófica del n-propóxido de circonio. El medio resultante se mantuvo a reflujo y a una temperatura de 70 °C durante dos horas. Posteriormente se añadió el n-propóxido de circonio y se dejó el sistema a reflujo, con agitación continua y a 70 °C, durante 6 horas. Finalmente, se añadió el precursor de calcio (CaCl₂) y se mantuvo en las condiciones antes descritas de agitación y temperatura durante cuatro días. Pasado este tiempo se dejó evaporar el disolvente (4 semanas) a temperatura ambiente para que se produjese la gelificación. Los geles así obtenidos fueron posteriormente calcinados según el tratamiento térmico previsto.

En la siguiente tabla se indican las relaciones molares empleadas.

Tabla 6.2 Relaciones molares entre las diferentes especies.

Zr(OPr) ₄ :H ⁺	1:0,18
Zr(OPr) ₄ :H ₂ O	1:3
Zr(OPr) ₄ :EtOH	1:26
Zr(OPr) ₄ :acac	1:1

Zr(OPr)₄= n-propóxido de circonio; acac= acetilacetona; EtOH= etanol

Tabla 6.3 Precursores utilizados.

Método	Precursores
GC	ZrOCl ₂ .8H ₂ O(Merck),Ca(CH ₃ COO) ₂ .H ₂ O (PANREAC) Pr(CH ₃ COO) ₃ .3H ₂ O (Johnson Matthey), NH ₃ *
GE	ZrOCl ₂ .8H ₂ O(Merck),Ca(CH ₃ COO) ₂ .H ₂ O (PANREAC) Pr(CH ₃ COO) ₃ .3H ₂ O (Johnson Matthey).**
CI	ZrOCl ₂ .8H ₂ O(Merck), Ca(CH ₃ COO) ₂ .H ₂ O (PANREAC) Pr(CH ₃ COO) ₃ .3H ₂ O (Johnson Matthey).***
GP	C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Zr(Fluka)****,CaCl ₂ (PANREAC) Pr(CH ₃ COO) ₃ .3H ₂ O (Johnson Matthey).

* Agente de precipitación. **Gelatina de PANREAC. *** Ácido cítrico de PANREAC. El etanol absoluto,y la acetilacetona, todos ellos de calidad para análisis fueron suministrados por PANREAC. ****Riqueza del 22,3 % en circona. **Referencias de las muestras:** GC= muestra preparada por la vía gel coloidal. CI= muestra preparada por el método resina de citratos. GE= muestra preparada por la vía gel protegido en gelatina. GP= muestra preparada por el método gel polimérico. **Referencia de las muestras para diferentes composiciones según Tabla 6.1:** GC1= muestra preparada por la vía gel coloidal de composición 1. GC2= muestra preparada por la vía gel coloidal de composición 2. GC3= muestra preparada por la vía gel coloidal de composición 3. CI1= muestra preparada por el método resina de citratos de composición 1. CI2= muestra preparada por el método resina de citratos de composición 2. CI3= muestra preparada por el método resina de citratos de composición 3. GE1= muestra preparada por la vía gel protegido en gelatina de composición 1. GE2= muestra preparada por la vía gel protegido en gelatina de composición 2. GE3= muestra preparada por la vía gel protegido en gelatina de composición 3. GP1= muestra preparada por el método gel polimérico de composición 1. GP2= muestra preparada por el método gel polimérico de composición 2. GP3= muestra preparada por el método gel polimérico de composición 3.

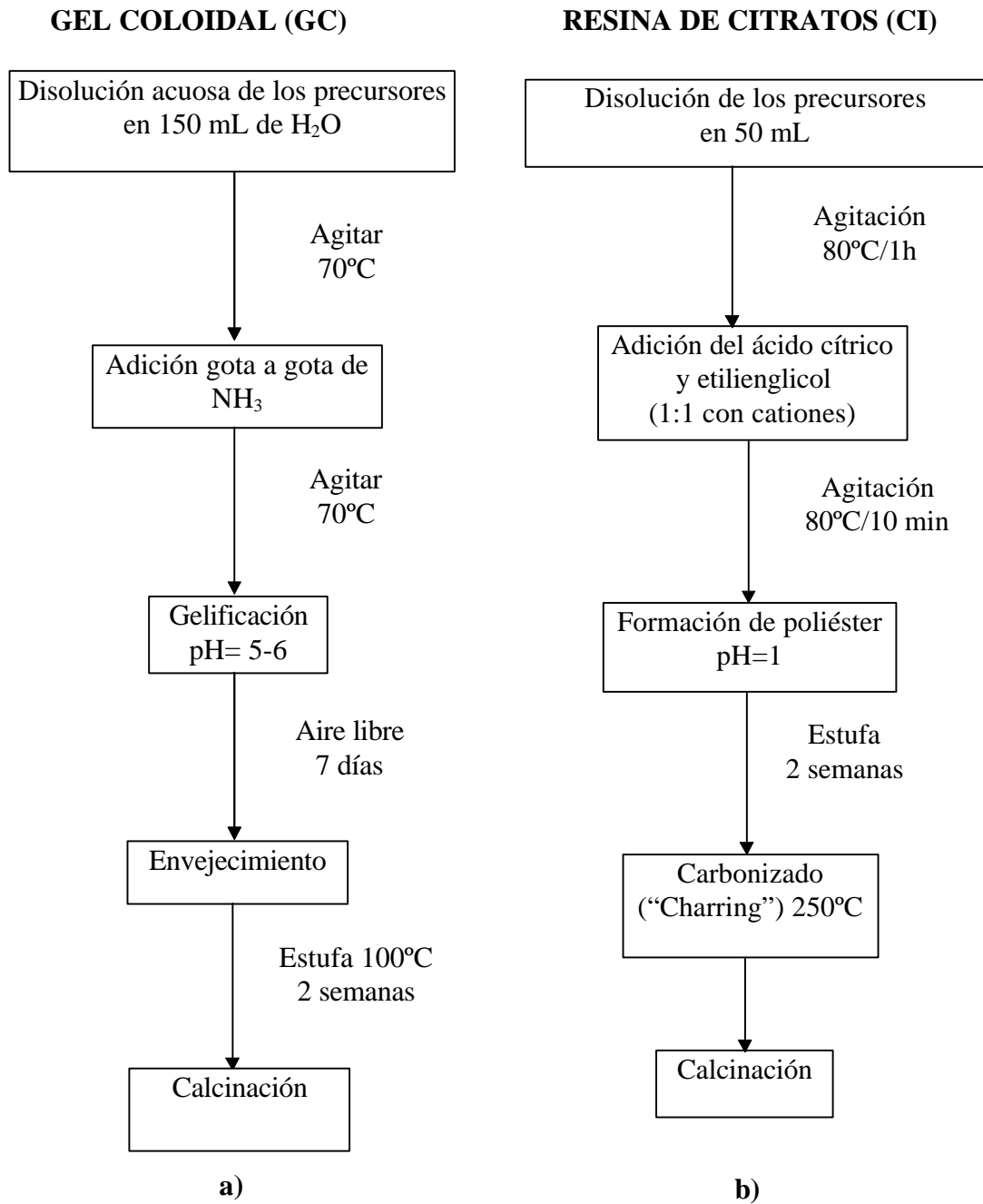
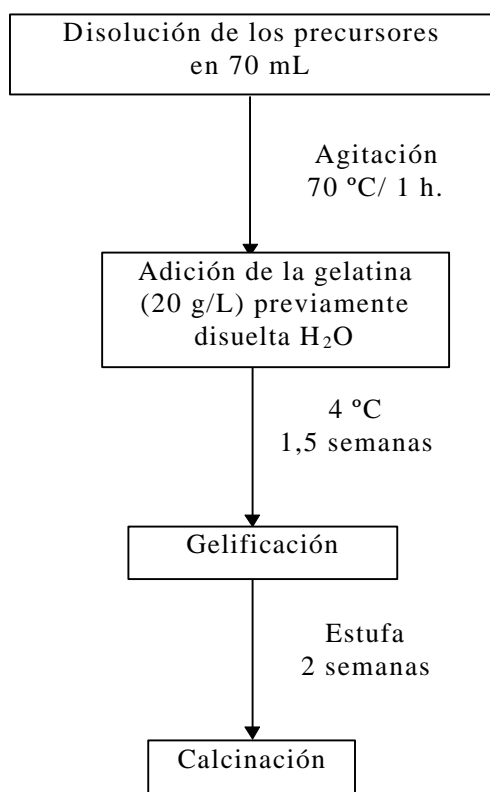


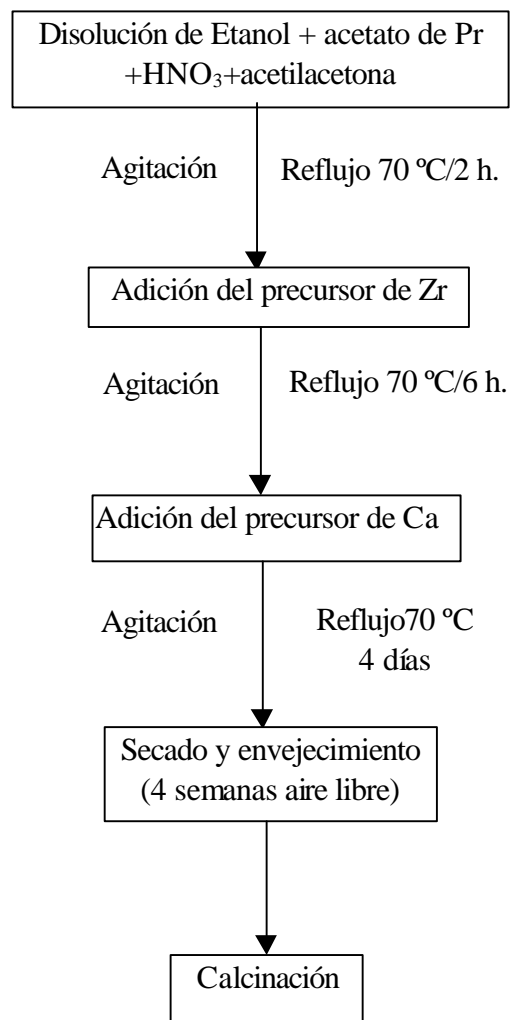
Figura 6.1 Diagrama de flujo de las diferentes vías de síntesis: a) método gel coloidal, b) método de la resina de citratos.

**GEL PROTEGIDO EN GELATINA
(GE)**



c)

**GEL POLIMÉRICO
(GP)**



d)

Figura 6.2 Diagrama de flujo de las diferentes vías de síntesis: c) gel protegido en gelatina, d) método gel polimérico.

6.2.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS CRUDAS.

6.2.3.1 Análisis térmico diferencial (ATD) y termogravimétrico (TG).

Los polvos crudos se analizaron por análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD/TG) para así diseñar el tratamiento térmico más apropiado en función de los objetivos perseguidos. Los resultados más representativos son comentados seguidamente.

En la Figura 6.1 se representan los ATD obtenidos en muestras representativas de la ruta gel coloidal. Los resultados obtenidos son semejantes para las diferentes composiciones. El pico endotérmico a 130 °C relacionado con una pérdida de peso en el TG es característico de la eliminación de agua utilizada como disolvente. A 230 °C se observa un pico endotérmico muy débil ligado a una ligera pérdida de peso en el TG que puede relacionarse con la eliminación del grupo amonio. A temperaturas mayores (295 °C) se observa un pico endotérmico intenso con una pérdida del peso del 10% que se asocia a la eliminación de cloruros. La descomposición de grupos orgánicos (acetatos utilizados como precursores) se detecta entre 300-350 °C observándose picos exotérmicos relacionados con las correspondientes pérdidas de peso. En torno a 455 °C se detecta en todas las muestras un pico muy débil exotérmico, ancho y poco definido (existencia de dominios composicionales) no relacionado con ninguna pérdida de masa en el TG. Este pico puede asociarse a la cristalización de la circona cúbica que es la fase detectada en el DRX del residuo. En la muestra más rica en calcio (GC3) este pico se detecta a temperaturas ligeramente menores que en el resto (ver Figura 6.1). En la muestra más rica en praseodimio GC3 se observa un pico exotérmico poco definido en torno a 680 °C no asociado a ninguna pérdida de peso en el TG lo cual es indicativo de un proceso de cristalización. Posiblemente se trate de la cristalización de CaZrO₃ no detectado por DRX.

En la vía citratos (CI) aparecen al igual que en el gel coloidal los picos asociados a la pérdida de agua y cloruros a 120 y 280 °C respectivamente. Entre 300-400 °C aparece un pico ancho de intensidad media asociado a una fuerte pérdida de peso que estaría relacionado con la combustión de orgánicos. Un pico exotérmico muy intenso a 545 °C en CI3 y a temperaturas ligeramente superiores (555 °C en CI1 ver Figura 6.1) no asociado con pérdida de peso alguna puede atribuirse a la cristalización de la circona cúbica, cuya fase se detecta en el DRX del material sometido a ATD-TG. La muestra CI3 presenta un pico más estrecho y más definido que el resto de composiciones indicativo de una mayor homogeneidad.

De los resultados obtenidos puede destacarse lo siguiente:

i) En todas las muestras se detecta por DRX del residuo la circona como fase única asociada a una coloración amarilla de las muestras.

ii) La temperatura de cristalización de la circona cúbica varía según la ruta de síntesis entre 455 °C para las muestras preparadas por vía gel coloidal y 555 °C para la resina de citratos.

iii) Las diferentes composiciones no presentan diferencias significativas.

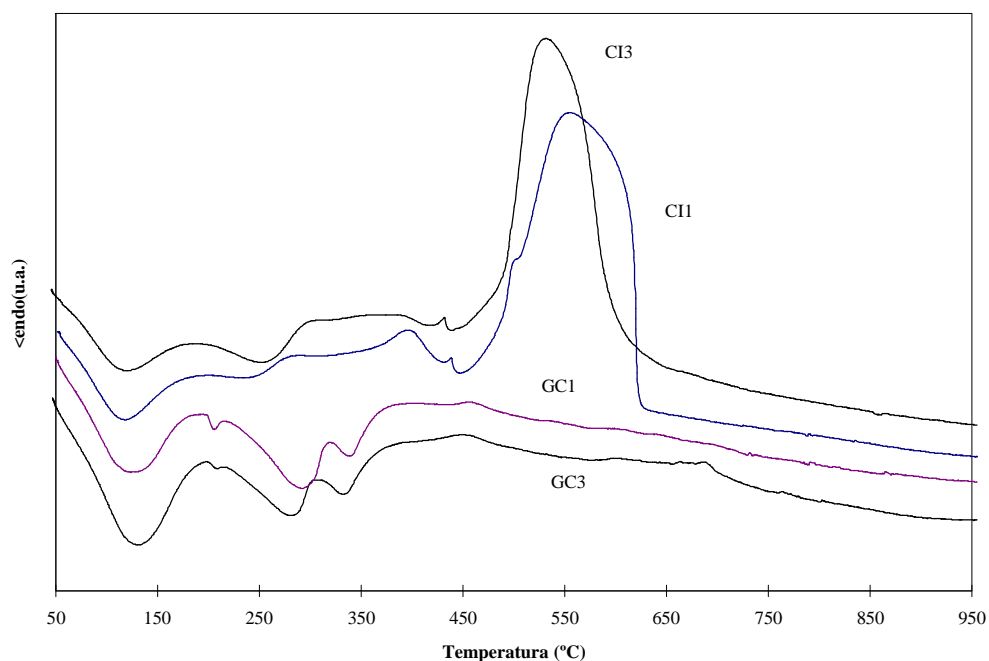


Figura 6.1 Curvas ATD de muestras representativas.

6.2.4 TRATAMIENTO TÉRMICO DE LAS MUESTRAS.

En función de los resultados obtenidos a partir del ATD-TG se diseñó un tratamiento térmico adecuado con el fin de conseguir los objetivos propuestos. Así los geles fueron calcinados a diferentes temperaturas, 500 °C (eliminación de orgánicos), 900 °C (temperatura superior a la de cristalización de la circona estabilizada, entre 455 en geles coloidales y 555 °C en la resina de citratos, según resultados del ATD-TG), y a 1.100 °C (obtención del pigmento) con tiempos de retención de 12 h. para cada temperatura y dejándose enfriar en el propio horno. Los tratamientos térmicos se realizaron en un horno eléctrico suministrado por Carbolite con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

6.2.5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

6.2.5.1 Difracción de Rayos X.

6.2.5.1.1 DETERMINACIÓN DE FASES CRISTALINAS.

La evolución de las fases cristalinas de las diferentes muestras en función de la temperatura vienen reflejadas en la Tabla 6.4.

Los difractogramas de los geles crudos reflejan su carácter amorfo a excepción de los coloides que presentan los picos característicos del cloruro amónico consecuencia de la adición de NH₃ durante procesado (ver Figura 6.1).

En las muestras calcinadas a 500 °C se detecta, excepto las vías poliméricas, como única fase cristalina la circona estabilizada. Los picos observados en el difractograma son picos anchos y de poca intensidad, por lo que es difícil distinguir entre la cúbica y la tetragonal (en la Tabla 6.4 se ha asignado como tetragonal). Los geles poliméricos presentan un carácter amorfo y una coloración negra debida al encapsulamiento del carbono. El resto de geles presenta una coloración gris-amarillenta.

A 900 °C todas las muestras presentan como fase única la circona tetragonal estabilizada. Los picos son todavía anchos indicando que el sistema todavía esta evolucionando, si bien cabe destacar los picos más definidos en las vías citratos y gel protegido en gelatina. La circona se estabiliza, al igual que a 500 °C, por confinamiento en una matriz rígida constituida básicamente por circona, con una tamaño de cristalito por debajo del tamaño crítico (30 nm)¹⁴ para la transición martensítica t→m. La coloración es amarilla en todas las muestras (ver Tabla 6.8).

Tal como se observa en la Figura 6.1 las muestras calcinadas a 1.100 °C presentan unos picos estrechos y de gran intensidad relativa asociados a la circona cúbica estabilizada. A 900 °C la circona tetragonal se estabilizaba con un tamaño menor de 30 nm por confinamiento en la matriz rígida. Al alcanzar el tamaño crítico para la transición martensítica la circona tetragonal debería transformarse en monoclinica cosa que no ocurre por el efecto estabilizador del calcio que entra en disolución sólida en la red de la circona. De esta manera se estabiliza el polimorfo cúbico con un tamaño de partícula superior a 30 nm (ver Tabla 6.5).

Las muestras preparadas por las vías gel protegido en gelatina (GE) y citratos (CI) son las que presentan una intensidad de picos mayor en todas las composiciones. En estas dos vías aparecen diferencias en cuanto a las muestras con diferente composición. Así, en las muestras más ricas en calcio (GE3 y CI3) se detecta como fase secundaria el CaZrO₃, además de la circona cúbica como fase mayoritaria; mientras en el resto de composiciones se detecta únicamente la circona cúbica como fase cristalina. En los geles coloidales (GC) y poliméricos (GP) se detecta la circona estabilizada como fase única en todas las composiciones.

La coloración que presentan todas las muestras es amarilla (ver valores de CIE-L*a*b* en Tabla 6.9).

De los resultados anteriores se ponen en evidencia una serie de fenómenos:

i) No hay diferencias entre las tres composiciones preparadas para cada método. Se estabiliza como fase única el polimorfo de alta temperatura en todas las muestras a 1.100°C, excepto en la resina de citratos y en el gel protegido en gelatina para la composición más rica en calcio (CI3 y GE3) en las cuales se detecta además el circonato de calcio.

ii) La vía citratos y el gel protegido en gelatina son las vías que presentan un mayor desarrollo de las fases cristalinas.

iii) Todas las muestras presentan una coloración amarilla.

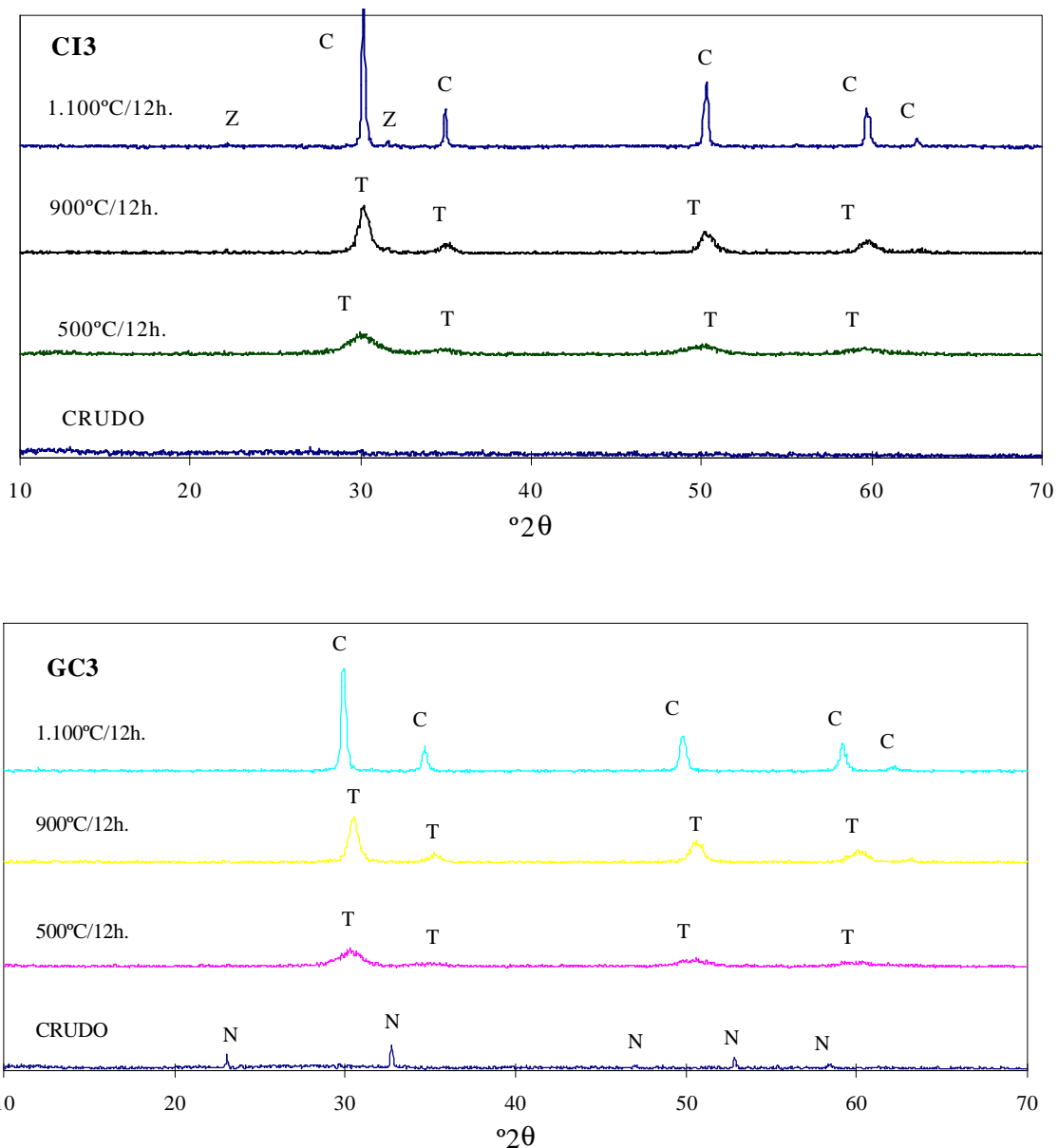


Figura 6.1 Difractogramas de RX. Evolución de las fases cristalinas en función de la temperatura. CI3: muestra preparada por la vía resina de citratos de composición 3. GC3: muestra preparada por el método gel coloidal de composición 3. T (ZrO₂ tetragonal), C (ZrO₂ cúbica), Z (CaZrO₃), N (NH₄Cl).

Tabla 6.4 Difracción de RX.

Método/comp.	CRUDO	500°C	900°C	1.100°C
GC1	N(d)	T(d)	T(m)	C(f)
	v	a	a	a
GC2	N(d)	T(d)	T(m)	C(f)
	v	a	a	a
GC3	N(d)	T(d)	T(m)	C(f)
	v	a	a	a
CI1	A	T(d)	T(m)	C(mf)
	v	a	a	a
CI2	A	T(d)	T(m)	C(mf)
	v	a	a	a
CI3	A	T(d)	T(m)	C(mf)Z(d)
	v	a	a	a
GE1	A	T(d)	T(m)	C(mf)
	v	a	a	a
GE2	A	T(d)	T(m)	C(mf)
	v	a	a	a
GE3	A	T(d)	T(m)	C(mf)Z(md)
	v	a	a	a
GP1	A	A	T(m)	C(f)
	v	n	a	a
GP2	A	A	T(m)	C(f)
	v	n	a	a
GP3	A	A	T(m)	C(mf)
	v	n	a	a

Fases cristalinas: A (amorfo), T (ZrO₂ tetragonal), C (ZrO₂ cúbica), Z (CaZrO₃), N (NH₄Cl).

Intensidad de picos: mf (muy fuerte), f (fuerte), m (medio), d (débil), md (muy débil).

Color de las muestras: v (verde), a (amarillo), n (negro).

6.2.5.1.2 TAMAÑO DE CRISTALITO.

Se calculó, siguiendo el procedimiento experimental descrito en el (apartado 3.5.1.2, el tamaño de cristalito en las muestras calcinadas a 900 °C para todas las composiciones y los resultados se indican en la Tabla 6.5. Los valores obtenidos oscilan entre 27 nm para GE3 y 21 nm para GC2, todos ellos por debajo de los 30 nm que es considerado como el valor crítico para la transición martensítica tetragonal→monoclínica¹⁴. Estos resultados confirman que la circona se estabiliza por confinamiento en una matriz rígida amorfa tal como se indicó al discutir los datos de DRX.

La resina de citratos y el gel protegido en gelatina son las vías que presentan, en general un tamaño de cristalito mayor, lo cual esta relacionado con los resultados obtenidos por DRX. Las diferencias entre las distintas composiciones son del orden de 2 nm para estas vías con mayor desarrollo de fases cristalinas, aumentando el tamaño de cristalito al aumentar la riqueza en calcio.

En las vías gel coloidal y gel polimérico no se observa una clara tendencia del tamaño de cristalito en función de la composición.

Se calculó también el tamaño de cristalito para la composición más rica en calcio (composición 3) en los polvos calcinados a 1.100°C. Los resultados obtenidos oscilan entre 57 nm para la vía citratos (CI) y 51 nm para el gel coloidal (GC). Como puede observarse en la tabla siguiente el tamaño de cristalito es superior a los 30 nm lo cual confirma que ha esta temperatura la estabilización de la circona tiene lugar por formación de una disolución sólida entre la circona y el óxido de calcio y no por confinamiento en la matriz rígida como ocurría a 900°C.

Tabla 6.5 Tamaño de cristalito (T_c).

Método	composición	T_c (nm) 900 °C	T_c (nm) 1.100 °C
GC	1	22	--
	2	21	--
	3	22	51
GE	1	24	--
	2	25	--
	3	27	54
CI	1	24	--
	2	25	--
	3	26	57
GP	1	24	
	2	22	
	3	22	54

6.2.5.1.3 CONCENTRACIÓN RELATIVA DE CIRCONA ESTABILIZADA.

El grado de desarrollo de la estabilización de la circona dependerá en gran medida del grado de homogeneidad alcanzado en la síntesis de las muestras, así cuanto mayor sea la homogeneidad del sistema químico de partida mayor reactividad y mayor desarrollo de las posibles fases cristalinas.

A partir de los datos obtenidos según el apartado 3.5.1.3 y presentados en la Tabla 6.6 se pueden realizar las siguientes consideraciones.

A 900°C la resina de citratos es la ruta que presenta unos mayores porcentajes de circona estabilizada para cada composición, seguida del gel coloidal, el gel protegido en gelatina y la vía polimérica. En cuanto a las diferentes composiciones no aparece una tendencia clara.

Los cálculos realizados en las muestras con mayor riqueza en calcio (composición 3) para los polvos calcinados a 1.100°C presentan la misma tendencia, aunque la aparición de una segunda fase cristalina en la vía citratos, también en la gelatina, disminuye la concentración de circona estabilizada. Por ello, es la vía gel coloidal, en la que se estabiliza únicamente la circona como fase única, la que presenta un concentración relativa de circona estabilizada mayor.

Las muestra polimérica, como era de esperar, presenta un porcentaje mayor de circona estabilizada a 1.100°C que a 900°C. El hecho de que esta ruta presente unos valores relativamente menores que el resto de las vías puede deberse a que la temperatura de 1.100°C sea relativamente baja. La elevada homogeneidad de esta vía impide el desarrollo de estados de baja cristalinidad y se necesitan temperaturas más elevadas para conseguir grados de estabilización semejantes a los conseguidos por las otras vías.

Tabla 6.6 Estabilización relativa de la circona en %.

Método	composición	%[ZrO ₂	%[ZrO ₂
] 900°C] 1.100°C
GC	1	88	--
	2	74	--
	3	85	100
GE	1	69	--
	2	74	--
	3	83	98
CI	1	100	--
	2	95	--
	3	85	99
GP	1	79	--
	2	63	--
	3	80	86

6.2.5.1.4 MEDIDA DE PARÁMETROS RETICULARES.

Con el objetivo de evaluar la influencia del praseodimio en la circona estabilizada con óxido de calcio, a saber: disolución sólida o encapsulamiento, se midieron los parámetros reticulares de las muestras más ricas en calcio (composición 3) calcinadas a 900 °C y 1.100 °C. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 6.7.

Tabla 6.7 Parámetros reticulares.

MUESTRA	TEMPERATURA			
	900°C		1.100°C	
	a=b=c (Å)	V(Å ³)	a=b=c (Å)	V(Å ³)
GC3	5,156(1)	137,07(8)	5,177(1)	138,75(4)
CI3	5,177(1)	138,75(8)	5,185(1)	139.39(8)
GE3	5,176(2)	138,6(2)	5,189(2)	139.7(2)
GP3	5,170(1)	138,19(8)	5,183(1)	139.23(8)
*Ficha JCPDS: a=b=c= 5,09 Å V= 131,9 Å³				

*Parámetros de la ficha JCPDS n° 7-337 correspondiente a la circona cúbica. Los valores entre paréntesis corresponden a la desviación estándar estimada.

Los parámetros reticulares obtenidos en los polvos calcinados a 900 °C indican una variación significativa respecto de la circona cúbica (ficha JCPDS n° 7-337) y respecto de la circona cúbica estabilizada con óxido de calcio (5,12-5,14 Å según autores¹⁵). Dichos parámetros aumentan con la temperatura de calcinación (1.100 °C). Este hecho confirma lo indicado en DRX: el sistema está todavía en evolución a 900 °C y al aumentar la temperatura entra más praseodimio en la red de la circona estabilizada con la consiguiente variación de los parámetros reticulares.

El praseodimio con un radio iónico según Shanon y Prewit de 1,14 Å para el Pr⁺³ y 0,99 para el Pr⁺⁴ Å, para un índice de coordinación 8 como el de la circona cúbica, es un catión mayor que el Zr⁺⁴ (0,84 Å), por lo que su entrada en la red debería producir un aumento de los parámetros reticulares como así sucede.

Los resultados obtenidos están de acuerdo con la formación de una disolución sólida de praseodimio en la red de circona cúbica estabilizada con óxido de calcio.

6.2.5.2 Espectroscopia UV-V y medidas colorimétricas.

La espectroscopía UV-V se aplicó con el fin de obtener los espectros de absorción de los materiales calcinados a 1.100 °C/12 h. que desarrollan propiedades pigmentantes.

Los espectros presentan bandas similares en todas las muestras y todas las composiciones: tres bandas en la región del ultravioleta a 225, 270 y a 300 nm, un hombro en torno a 400 nm en la región del visible y tres bandas en la región del infrarrojo, a saber, 1.020 nm 1.450 y 1.525 nm.

La banda intensa a 300 nm ya viene reflejada en la bibliografía¹⁰ para el sistema CaO-ZrO₂, luego la gran intensidad de esta banda puede asociarse a la presencia de calcio como catión estabilizador de la circonita.

La intensidad del hombro a 400 nm se asocia a la coloración amarilla de estas muestras. En la Figura 6.1 se observan las dos muestras que presentan una mayor diferencia en sus espectros UV-V. El nivel de absorbancia indica que la intensidad del color amarillo obtenido corresponde a un amarillo débil, de mayor intensidad en la muestra más rica en calcio (GP3).

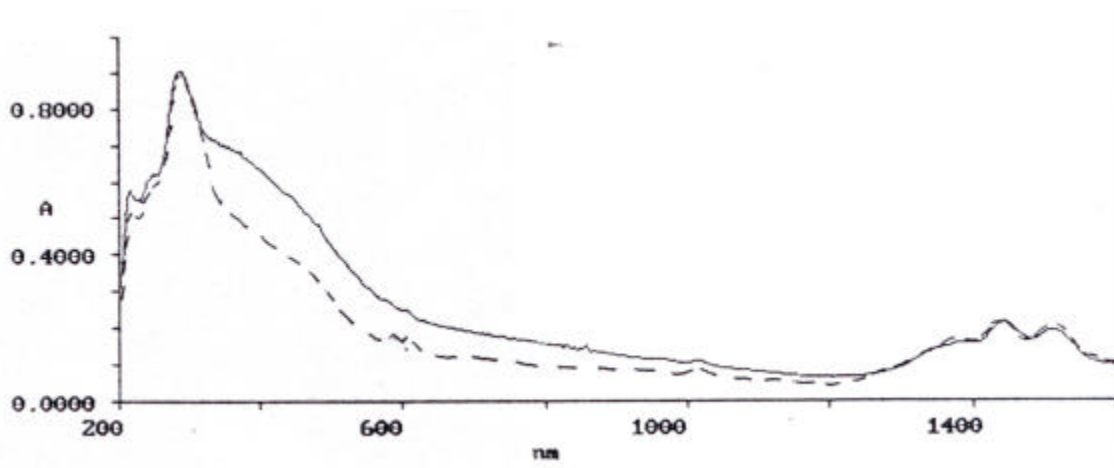


Figura 6.1 Espectro UV-V de muestras representativas calcinadas a 1.100 °C: GP3 (—), GPI (---).

Con finalidad de evaluar colorimétricamente los polvos calcinados a 900 °C y 1.100 °C se llevaron a cabo medidas colorimétricas (CIEL*a*b*). Los resultados reflejados en la Tabla 6.8 y Tabla 6.9 confirman las observaciones del UV-V.

Las muestras a 900 °C presentaban todas una coloración amarilla obteniéndose unos valores del parámetro b* semejantes. También la componente rojiza (a*) es muy parecida en todas las muestras siendo las muestras preparadas por la vía gel protegido en gelatina las que presentan unos valores inferiores al resto. Por otra parte, las muestras presentan una claridad relativamente baja (L* relativamente bajo).

La longitud de onda dominante medida sobre un diagrama cromático CIE-x-y, tal y como puede observarse en la Figura 6.2, está en torno a los 577 nm.

Tabla 6.8 Medidas colorimétricas (L*a*b*) de los polvos calcinados a 900 °C/12 h.

Método	L*	a*	b*	x	y	λ (nm)
GE1	76	2,0	24,7	0,366	0,381	577
GE2	78	2,1	27,4	0,375	0,380	578
GE3	75	3,0	26,9	0,376	0,386	576
GC3	67	5,9	28,6	0,388	0,389	579
CI3	71	5,8	26,2	0,384	0,384	578
GP3	71	4,0	26,0	0,376	0,384	578

Las muestras calcinadas a 1.100 °C presentan, en general, una componente amarilla (b*) ligeramente inferior, tonalidades más rojiza (a* mayor) y mayor claridad que los polvos calcinados a 900 °C.

Para una misma ruta de síntesis en los polvos a 1.100 °C/12h el parámetro “b*” aumenta al aumentar la riqueza en calcio. El valor del parámetro “a*” sigue una evolución paralela al parámetro “b*”, mientras las muestras presentan una tonalidad más oscura (L* menor) al aumentar la riqueza en calcio. La longitud de onda dominante está, como anteriormente, en torno a los 577 nm correspondiente a la zona de la coloración amarilla del diagrama cromático CIE-x-y (ver Figura 6.2)

Tabla 6.9 Medidas colorimétricas (L*a*b*) de los polvos calcinados a 1.100 °C/12 h.

Método	L*	a*	b*	x	y	λ (nm)
GE1	82	1,9	19,7	0,356	0,370	576
GE2	79	3,5	23,0	0,367	0,370	577
GE3	76	4,0	23,6	0,370	0,380	575
CI1	84	3,5	22,9	0,363	0,374	576
CI3	72	6,0	24,0	0,377	0,379	578
GC3	72	5,6	23,0	0,377	0,377	578
GP1	82	1,5	21,4	0,358	0,374	575
GP3	74	4,9	24,0	0,375	0,378	578

Con el fin de evaluar como pigmento cerámico los materiales obtenidos a 1.100 °C/12 h. se llevaron a cabo medidas colorimétricas (L*a*b*) de los pigmentos esmaltados al 5% con una frita transparente (ver composición de la misma en el apartado 3.6) sobre un soporte cerámico tradicional de pasta blanca. La placa esmaltada se coció a 1.000 °C/1 h. En la Tabla 6.10 se presentan los valores obtenidos de muestras representativas (GP1 y GE3).

En dicha tabla observamos como el parámetro “b*” ha aumentado ligeramente respecto de los polvos mientras el parámetro “a*” ha evolucionado hacia tonalidades más verdes (“a*” menor). Al introducirlo en la matriz fundente la luminosidad ha aumentado (L* mayor). La longitud de onda dominante está en torno a los 574 nm, que corresponde a la coloración amarilla-verdosa en el diagrama cromático.

En el apartado 6.3 se compara este pigmento amarillo asociado a la circona estabilizada con calcio y dopada con praseodimio con el resto de pigmentos obtenidos en el presente trabajo.

Tabla 6.10 Medidas del color en las muestras esmaltadas en una frita transparente con un 5% de color y calcinadas a 1.000 °C/1 h bajo soporte cerámico.

Método	L*	a*	b*	x	y	λ (nm)
GP1	88	-3,0	26,1	0,359	0,385	574
GE3	87	-3,2	24,9	0,355	0,383	574

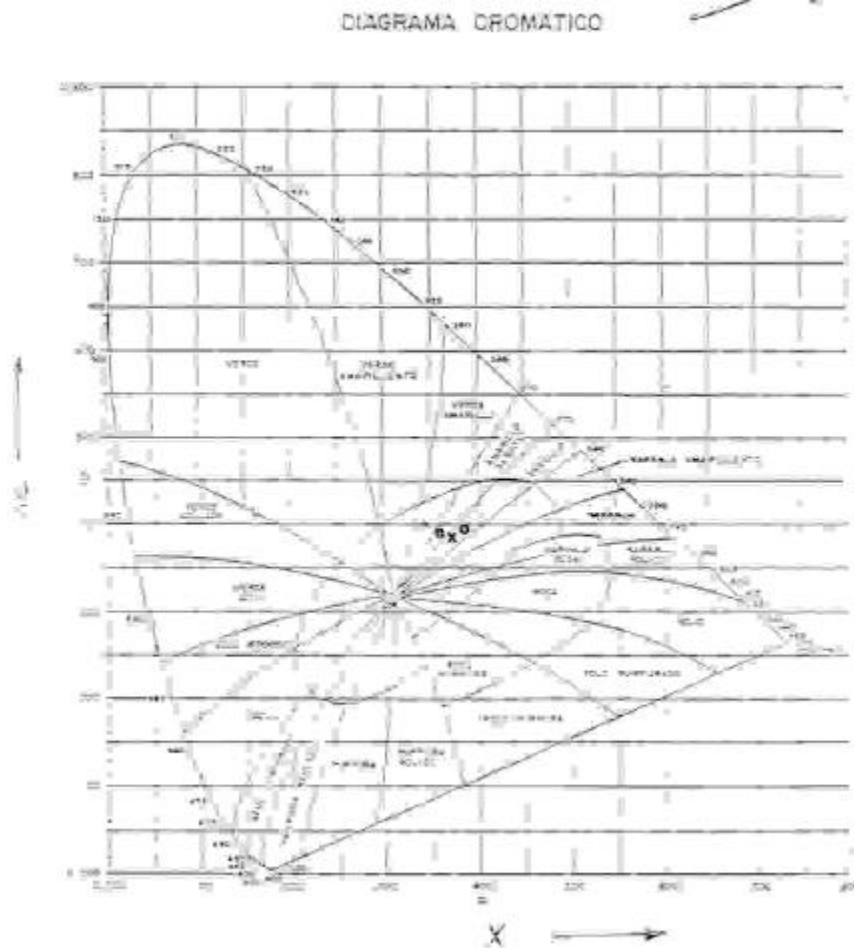


Figura 6.2 Diagrama cromático de una muestra representativa (GE3). X: : polvo calcinado a 1.100 °C; O: polvo calcinado a 900 °C; e: muestra esmaltada.

Para comprobar que la coloración amarilla obtenida en las muestras esmaltadas esta ligada a la circona estabilizada se preparó un esmalte con una adición del 20% de color. La muestra esmaltada y una vez cocida se caracterizó por DRX. En la Figura 6.3 se presentan el difractograma de una muestra representativa. En ella se puede observar como junto a la circona monoclinica, se detecta la circona tetragonal que resiste el esmaltado en la matriz fundente de revestimiento cerámico.

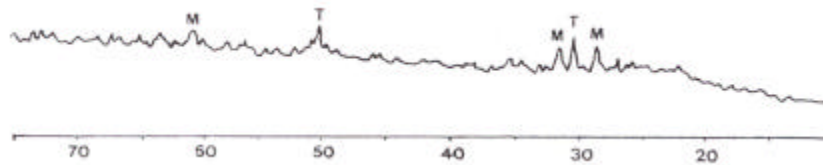


Figura 6.3 DRX de la muestra GE1 (gel protegido en gelatina de compo ²⁰
Fases cristalinas: T (circona tetragonal), M (circona monoclinica).

6.2.5.3 Microscopía electrónica (MEB-AXDE).

La microestructura de los polvos calcinados a 1.100 °C/12 h con propiedades pigmentantes fue analizada por microscopía electrónica de barrido (MEB) y mediante análisis de rayos X por dispersión de energías (AXDE).

En la Figura 6.1 se presentan micrografías de muestras representativas de cada una de las rutas de síntesis. El método de síntesis influye en la microestructura del polvo calcinado, si bien no se observan cambios significativos en las muestras preparadas por una misma ruta con diferentes composiciones.

El gel coloidal y la resina de citratos se caracterizan por aglomerados formados por nanopartículas de tamaño indiscernible y con una distribución de tamaños entre 30-70 μm en los coloides (GC) y ligeramente menor (10-40 μm) en la resina de citratos (CI). En gel polimérico (GP) se observan (ver Figura 6.1) unos aglomerados de menor tamaño que en las rutas anteriores (1-30 μm) en los que no se distingue tamaño de partícula y en los que se observan poros en la superficie. El origen de los mismos puede relacionarse con la eliminación del n-propóxido de circonio utilizado como precursor en esta ruta de síntesis. Por otra parte, el gel protegido en gelatina (GE) presenta unos aglomerados, cuya distribución de tamaño se estima entre 10 y 40 μm, formados por nanopartículas esféricas cuyo tamaño oscila entre 200-500 nm.

Con el fin de analizar la distribución del praseodimio en las muestras se realizaron análisis de rayos X por dispersión de energías. La distribución del ión cromóforo en la muestra nos aportará más información para determinar la naturaleza del pigmento obtenido.

Los resultados obtenidos a partir de análisis AXDE están de acuerdo con la composición teórica formulada en todas las muestras. La distribución del praseodimio es homogénea en todas las muestras tal como se observa en el mapa de contenido de la Figura 6.2.

Estudio de los sistemas Pr-ZrSiO₄ y Pr-ZrO₂.
6.- SISTEMA PIGMENTANTE Pr-(Ca-ZrO₂).

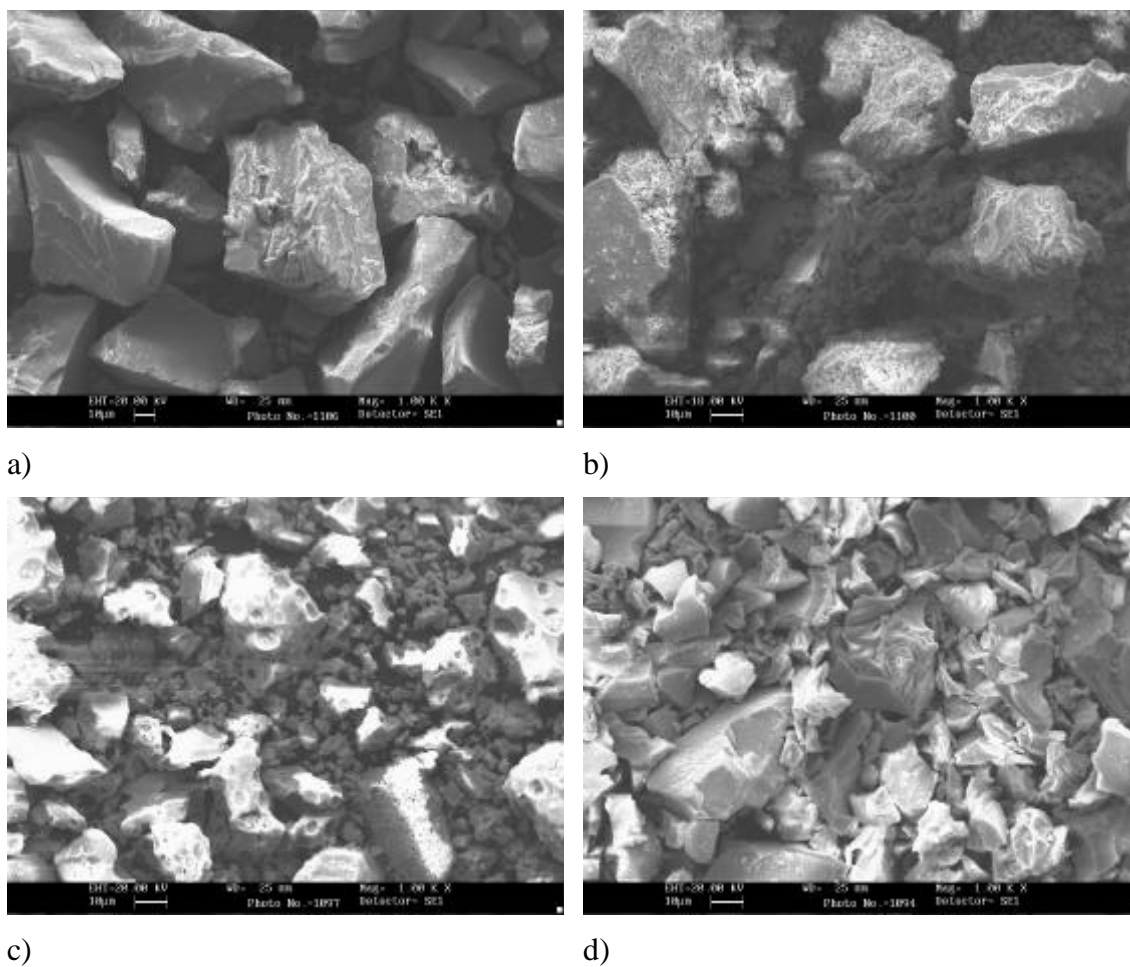


Figura 6.1 Micrografías MEB de muestras representativas de las diferentes rutas de síntesis calcinadas a 1.100 °C/12 h: a) GC3, b) GE3, c) GP3, d) CI3.

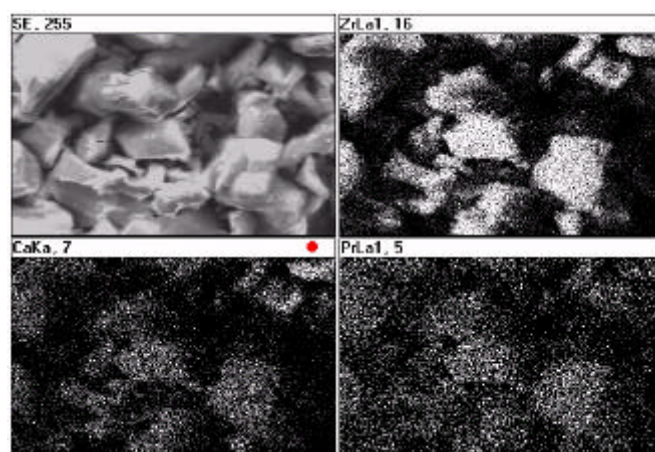


Figura 6.2 Mapa de contenido obtenido del microanálisis AXDE para la muestra CI3.

6.3 COMPARACIÓN DE LOS SISTEMAS PIGMENTANTES OBTENIDOS.

En el estudio llevado a cabo en esta primera parte del presente trabajo referido a sistemas pigmentantes, se han obtenido tres sistemas pigmentantes diferentes:

(I) amarillo de praseodimio-circón (capítulo 4): el color se asocia en este caso a Pr⁺³ integrado en un compuesto encapsulado en el circón.

(II) amarillo de Pr-ZrO₂ (capítulo 5): en este caso no es posible asignar con seguridad la red cristalina cromófora (Pr₂Zr₂O₇ o Pr-ZrO₂(m))

(III) amarillo de Pr-(Ca-ZrO₂) (apartado 6.2): asociado con praseodimio en disolución sólida en la circona estabilizada.

Para comparar los polvos pigmentantes de los tres sistemas, en la Tabla 6.11 se detallan las bandas observadas en el UV-V y en la Figura 6.1 se presentan los espectros obtenidos en la región del visible.

Tabla 6.11 Bandas UV-V de muestras representativas de los tres sistemas (Pr-ZrSiO₄, Pr-ZrO₂, Pr-ZrO₂ estabilizada con calcio) objeto de estudio.

SISTEMA	ESTADO	T(°C)/tiempo	λ (nm)
Pr-ZrSiO₄	Polvo	1.300/12 h	1.525 1.423 1.020 590-620 400 (hombro intenso) 320
Pr-(Ca-ZrO₂)	Polvo	1.100/12 h	1.525 1.450 1.020 400 (hombro débil) 300(intensa, ancha) 225 270
Pr-ZrO₂	Polvo	1.400/3 h	1.525 1.400 1.020 590 (débil) 400 (hombro muy débil) 300 225 270

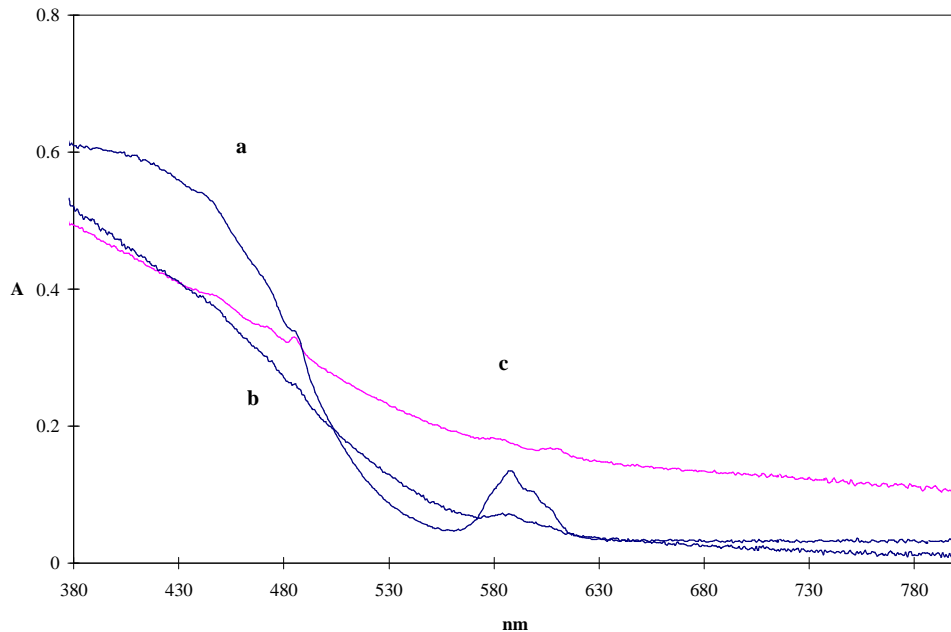


Figura 6.1 Espectro de la región del visible de polvos de muestras representativas: a) GCF: muestra gel coloidal con fluoruros calcinada a 1.300 °C/12 h asociada al sistema Pr-ZrSiO₄, b) GCI: muestra cerámica calcinada a 1.400 °C/3 h asociada al sistema Pr-ZrO₂. c) GEI: muestra gel protegido en gelatina calcinada a 1.100 °C/12 h asociada al sistema Pr-(Ca-ZrO₂).

El espectro UV-V del sistema Pr-ZrSiO₄, de acuerdo con la discusión realizada en el capítulo 4, se asocia a la presencia del ion Pr⁺³ encapsulado en la matriz de circón como una fase de praseodimio que no ha podido ser resuelta (probablemente Pr₂O₃ o Na₂Pr₈(SiO₄)₆F₂): así lo confirma la comparación con los resultados de De y col.¹⁶ en el sistema Pr₂O₃-SiO₂; en efecto, aparecen las mismas bandas, aunque las bandas de 495, 481 y 443 nm solapan en un hombro ancho y muy intenso en este caso.

En el sistema II de Pr-ZrO₂ se observan (Tabla 6.11), las mismas bandas que en el sistema I si bien aparecen dos bandas nuevas en el UV (225 y 270 nm) y el hombro de solapamiento disminuye en anchura (ver Figura 5.3). Asimismo en el sistema III de Pr-(Ca-ZrO₂), desaparece la banda en torno a 600 nm y aumenta ostensiblemente la intensidad de la banda de 300 nm como indican D. Torres y col.¹⁰ para el caso de circona estabilizada con calcio. Estos cambios en las bandas de absorción indican que el praseodimio se encuentra en entornos químicos diferentes, lo que se constata en los estudios de difracción de rayos X (detección de pirocloro en II o de la disolución sólida en III).

La Figura 6.1, que se centra en el espectro visible, pone de manifiesto lo que es evidente visualmente: la muestra con circón es de alta intensidad amarilla relativa al presentar una mayor absorbancia en la zona del azul. Del mismo modo las muestras de los sistemas II y II son amarillos menos intensos, de acuerdo con la menor intensidad de las bandas. La muestra con circona estabilizada presenta una mayor anchura de absorción. Estos resultados se confirman con las medidas CIEL*a*b* que se presentan a en la Tabla 6.12: en efecto, los colores del circón (comercial y el GCF calcinado a 1300°C) presentan

valores de b* relativamente altos, en cambio los otros dos presentan valores de b* indicativos de un amarillo débil.

Tabla 6.12 Medidas colorimétricas CIEL*a*b* y longitud de onda dominante asociado a polvos de muestras representativas de los diferentes sistemas pigmentantes estudiados, así como de la muestra comercial asociada al pigmento amarillo de Pr-ZrSiO₄.

Muestra-T(°C)	Sistema pigmentante	L*	a*	b*	λ
	Pr-ZrSiO ₄ comercial*	86	-0,5	71	576
GCF-1.300	Pr-ZrSiO ₄	90.0	-5,6	44,2	572
GE1-1.100	Pr-(Ca-ZrO ₂)	82	1,9	19,7	576
GC1-1.400	Pr-ZrO ₂	63	6	29	579

* Pigmento amarillo de praseodimio-circón suministrado por la empresa FERRO ENAMEL ESPAÑA. **Referencia de las muestras:** GCF: muestra preparada por la ruta gel coloidal con fluoruros asociada al sistema Pr-ZrSiO₄. GE1: muestras preparada por la ruta gel protegido en gelatina asociada al sistema Pr-(Ca-ZrO₂) de composición 1 (ver tabla 6.1). CE1: muestra cerámica de composición 1 (ver tabla 5.1) asociada al sistema Pr-ZrO₂.

Con el fin de evaluar el rendimiento de los tres colores en el seno de matrices vítreas se procedió a su esmaltado en una concentración del 5% en un vidriado transparente utilizado habitualmente en procesos de bicocción cerámica. En la Figura 6.2 se presenta el espectro visible de las muestras.

Como en los polvos, la muestra de circón presenta mayor absorción en el azul y resulta por tanto más amarilla. Sin embargo en el caso de las muestras II y III que en polvo presentaban intensidades similares, ahora la III se diferencia más de la muestra de circona estabilizada II: la mayor absorbancia en torno a 400 nm en la muestra no estabilizada indica un mejor amarillo relativo en esta muestra.

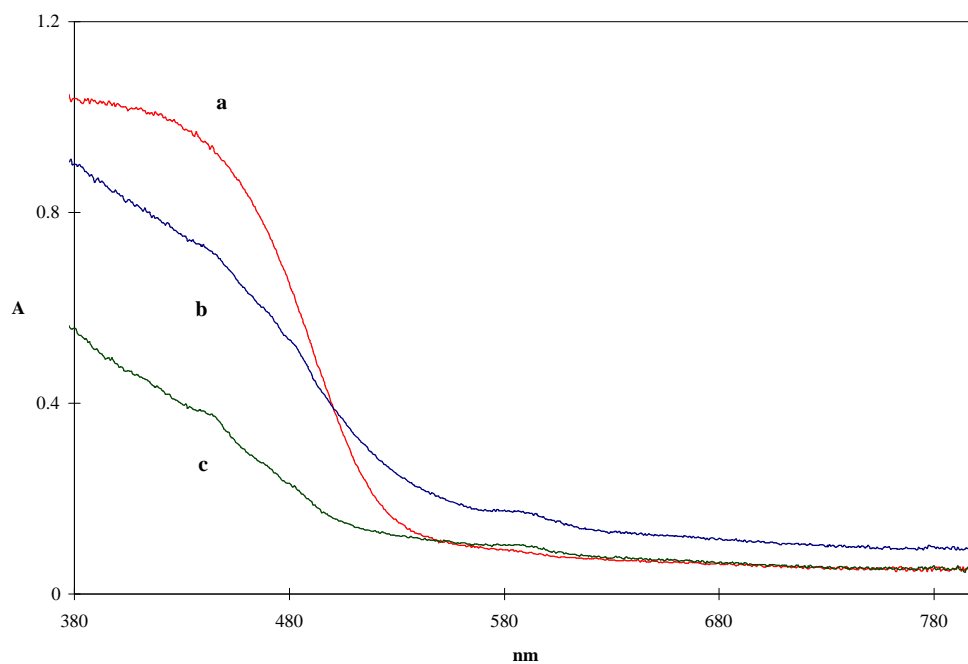


Figura 6.2 Espectro visible de muestras esmaltadas: a) amarillo comercial de Pr-ZrSiO₄, b) amarillo asociado al sistema Pr-ZrO₂ (muestra GCI), c) amarillo asociado al sistema Pr-(Ca-ZrO₂) (muestra GE1).

6.4 BIBLIOGRAFÍA.

- ¹ R. M. Dickerson y A. H. Heuer. J. Am.Ceram. Soc., **74**, 234, 1991.
- ² P. Duran, P. Recio and J. M. Rodriguez, J. Mat. Sci., **22** 4348, 1987.
- ³ V.S. Stubican and S.P. Ray, J. Am.Ceram. Soc, **60**, 534-537, 1977.
- ⁴ V.S. Stubican and J.R. Hellman, Adv. Ceram., **3**, 25-36, 1981.
- ⁵ P. Durán, P. Recio, C. Moure, “*On the metastability phenomena in the ZrO₂-CaO system*”, J. Mat. Sci Letters. **11**, 727-730, 1992.
- ⁶ M. Yashima, M. Kakihana et al, J. Mater. Res., **11**, 1410-1420, 1996.
- ⁷ F. Hund, “*Die Fluoritphase in System ZrO₂-CaO*” (The Fluorite Phase in the system ZrO₂-CaO; Its Defect Structure and Electrical Conductivity), Z. Physik. Chem., 199, 142-51, 1952.
- ⁸ W.D. Kingery, J. Pappis, M. E. Doty, and D.C. Hill, “*Oxygen Ion Mobility in Cubic Zr_{0.85} Ca_{0.15} O_{1.85}*” J. Am.Ceram. Soc., **75**, {3}483-488, 1992.
- ⁹ R. Ben-Michel, D.S. Tannhauser and J. Genossar, ESR centers in reduced stabilized zirconia, Phys. Rev. B 43, 7395-404, 1991.
- ¹⁰ D. Torres, S. E. Paje y J. Llopis, “*Coloración de monocristales de ZrO₂-CaO por termoreducción*”, Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr., **34**, 5-6, 395-397, 1995.
- ¹¹ Ping Li and I-Wei chen, “*Effect of Dopants on Zirconia Stabilization-An X-ray Absortion Study: I, Trivalent Dopants*”, J. Am. Ceram. Soc., **77**, {1}118-28, 1994.
- ¹² G. Monrós, J. Carda, M. A. Tena, P. Escribano, J. Badenes and E. Cordoncillo, “*Spinel from Gelatine-Protected Gels*”, J. Mater. Chem., **5**, {1}, 85-90, 1995.
- ¹³ M. Pechini, US Pat. 3 330697, July 11, 1967.
- ¹⁴ R. C. Garvie, “*Ocurrence of metastable tetragonal zirconia as a crystallite size effect*”, J. Phys. Chem. **69** {4}, 1238-43, 1965.
- ¹⁵ M. Yashima, N. Ishizawa, and M. Yoshimura, “*Aplication of an Ion-Packing Model Based on Defect Clusters to Zirconia Solid Solutions: II, Applicability of Vegard’s Law*”, J. Am. Ceram. Soc. **69**, {4}, 325-332, 1986.
- ¹⁶ G.De, A. Licciulli, M. Nacucchi, “*Uniformly dispersed Pr⁺³ doped silica glass by the sol-gel process*”, J. of. Non-Crystalline Solids, **201**, 153-158, 1996.

7. EFECTO DEL PRASEODIMIO SOBRE Ca-ZrO₂.

Tal y como se comentó en el apartado 6.1, con el objetivo de conocer el efecto sobre el sistema Ca-ZrO₂ de la utilización de diferentes vías de síntesis por un lado y de la sustitución de parte del circonio por praseodimio con las mismas vías de síntesis por otro, se ha elegido una composición crítica, a saber Ca_{0,2}Zr_{0,8}O_{1,8}, que de no estabilizar la circona cúbica debe, según el diagrama de fases del sistema CaO-ZrO₂ (ver Figura 6.1), producir en condiciones de equilibrio el compuesto CaZr₄O₉. La estabilización de dicho compuesto resulta difícil ya que se opera en condiciones fuera del equilibrio. Con el fin de estudiar el efecto del praseodimio se han preparado también muestras conteniendo este elemento. En la Tabla 7.1 se detallan las composiciones sobre las cuales se realizó el estudio.

Tabla 7.1 Composiciones estudiadas.

muestra	Relación molar			% peso		
	ZrO ₂	CaO	Pr ₂ O ₃	ZrO ₂	CaO	Pr ₂ O ₃
A	80	20	--	89,80	10,20	--
B	70	20	5	77,05	10,00	12,95

Muestra A: Muestra sin dopar (sin praseodimio). Muestra B: muestra dopada (con praseodimio).

La composición A está localizada a la derecha del eutectoide sobre la curva CaZr₄O₉ en el diagrama de fases binario Ca-ZrO₂¹ (ver Figura 6.1). Mientras que la composición B coincide con la composición 3 del capítulo anterior (ver Tabla 6.1).

Por otro lado, teniendo en cuenta la necesidad de obtener el material densificado para las aplicaciones normales como electrolito sólido de la circona cúbica se han diseñado dos estrategias:

1.- Tratamiento de estabilización-sinterización sucesiva (apartado 7.1).

Los polvos obtenidos se han calcinado en este caso hasta la obtención de la fase estabilizada como mayoritaria y posteriormente se han prensado para su sinterización a temperaturas relativamente bajas de 1.450 °C y relativamente largos periodos de tratamiento (24 h).

2.- Tratamiento de estabilización-sinterización simultánea (apartado 7.2).

En este procedimiento los polvos que se densifican no necesariamente han reaccionado. El tratamiento a 500 °C/12 h y a 900 °C/12 h permiten obtener polvos prensables, no higroscópicos, presuntamente libres de cloruros y orgánicos provenientes de los precursores utilizados. Posteriormente estos polvos son prensados y sinterizados a temperaturas de 1.500 °C/2 h y 1.600 °C/2 h para obtener la circona estabilizada y sinterizada.

7.1 TRATAMIENTO DE ESTABILIZACIÓN-SINTERIZACIÓN SUCESIVA.

7.1.1 MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.

Para evaluar la influencia de la ruta de síntesis se prepararon muestras por las vías sol-gel ya utilizadas en el capítulo anterior: gel coloidal, resina de citratos, gel protegido en gelatina, gel polimérico y también se prepararon mediante el método tradicional cerámico.

Con el fin de estudiar la influencia del praseodimio se prepararon dos muestras de referencia sin praseodimio: una mediante la vía gel coloidal y otra siguiendo el método tradicional cerámico, además de las dopadas con praseodimio. Los precursores (ver Tabla 7.2) se dosificaron para obtener las relaciones molares indicadas en la Tabla 7.1.

En la Figura 3.1.a se esquematiza el procesado seguido en la preparación de las muestras mediante la ruta cerámica. El gel coloidal sin praseodimio se preparó de la misma manera y con los mismos precursores (excepto el precursor de praseodimio) que en las muestras dopadas (ver apartado 6.2.2.1). El resto de rutas sol-gel ya se detallaron, en cuanto al procesado y precursores, en el apartado 6.2.2 por lo que no se repetirán a continuación.

Tabla 7.2 Precursores utilizados.

Método	Precursores
CE	ZrO ₂ (Baddeleyita), Ca(CH ₃ COO) ₂ .H ₂ O (PANREAC).
CEPr	ZrO ₂ (Baddeleyita), Ca(CH ₃ COO) ₂ .H ₂ O (PANREAC) Pr ₆ O ₁₁ (Rhone Poulenc).
GC	ZrOCl ₂ .8H ₂ O (Merck), Ca(CH ₃ COO) ₂ .H ₂ O (PANREAC) NH ₃ *
GCPr	ZrOCl ₂ .8H ₂ O (Merck), Ca(CH ₃ COO) ₂ .H ₂ O (PANREAC) Pr(CH ₃ COO) ₃ .3H ₂ O (Johnson Matthey), NH ₃ *
CIPr	ZrOCl ₂ .8H ₂ O (Merck), Ca(CH ₃ COO) ₂ .H ₂ O (PANREAC) Pr(CH ₃ COO) ₃ .3H ₂ O (Johnson Matthey)**
GEPr	ZrOCl ₂ .8H ₂ O (Merck), Ca(CH ₃ COO) ₂ .H ₂ O (PANREAC) Pr(CH ₃ COO) ₃ .3H ₂ O (Johnson Matthey).***
GPPr	C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Zr(Fluka)****, CaCl ₂ (PANREAC) Pr(CH ₃ COO) ₃ .3H ₂ O (Johnson Matthey).

* Agente de precipitación. **Ácido cítrico de PANREAC. ***Gelatina de PANREAC. ****Riqueza del 22,3 % en circonia. El etanol absoluto, y la acetilacetona, todos ellos de calidad para análisis fueron suministrados por PANREAC. **Referencias de las muestras:** CE= muestra cerámica sin praseodimio; CEPr= muestra cerámica con praseodimio (dopada); GC= gel coloidal sin praseodimio; GCPr= gel coloidal con praseodimio (dopada); CIPr= resina de citratos con praseodimio (dopada); GEPr= gel protegido en gelatina con praseodimio (dopada); GPPr= gel polimérico con praseodimio (dopada).

7.1.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS CRUDAS.

7.1.2.1 *Análisis térmico diferencial (ATD) y termogravimétrico (TG).*

Seguidamente se discuten los resultados obtenidos en vía cerámica (CE y CEPr) y en el gel coloidal sin dopar (GC). Los resultados obtenidos en el resto de las vías ya fueron discutidos anteriormente por lo que no se repetirán a continuación. En la Figura 7.1 se presentan las curvas TG de muestras representativas.

Las curvas ATD-TG de las muestras cerámicas presentan un pico endotérmico muy débil a 170 °C puede asociarse a la pérdida por evaporación de agua de hidratación del precursor de calcio que coincide con la escasa pérdida de peso (2%) reflejada en el TG. El pico endotérmico de mayor intensidad a 450 °C y relacionada con una pérdida importante de peso del 8% (ver Figura 7.1) a temperaturas menores puede corresponderse a la descomposición del grupo acetato del precursor de calcio y posible formación del CaCO₃. En el resto de las vías el acetato descompone eliminándose el grupo orgánico quedando el calcio retenido en la matriz de circonita y/o reaccionando con la misma para formar la disolución sólida. En la ruta cerámica, la estabilidad de la baddeleyita y la poca reactividad del sistema a esta temperatura puede favorecer la formación de dicho carbonato. El pico endotérmico débil a 750 °C ligado a una pérdida de peso del 6,5% en el TG, se asocia a la descomposición del carbonato de calcio y formación del óxido de calcio (CaO) que es la fase detectada en el DRX del residuo de la muestra CE. La pérdida de peso total en este análisis es, tal como se observa en la Figura 7.1, del orden del 19%. Esta pérdida relativamente elevada para una ruta cerámica se explica por la utilización del acetato como precursor de calcio.

La muestra vía gel coloidal sin praseodimio (GC) presenta unas curvas ATD-TG similares a las obtenidas para la muestra con praseodimio (ver Figura 7.2) El pico endotérmico de intensidad fuerte a 130 °C asociado a una pérdida de peso en el TG que se atribuye a la eliminación de agua de hidratación. También se observan los picos endotérmicos a 230 °C y a 300 °C asociados a la descomposición del grupo amonio y a la eliminación de cloruros, respectivamente. La combustión del grupo acetato corresponde al pico ancho y de fuerte intensidad entre 400 y 420 °C en el ATD asociado a una pérdida de peso del 7% a temperaturas inferiores (ver Figura 7.1). El pico exotérmico a 500 °C de intensidad débil que no lleva asociada ninguna pérdida de peso, podría deberse al proceso de cristalización de la circonita estabilizada, cuyas fase cristalina se detectó en el DRX realizado sobre el residuo del TG.

Los resultados obtenidos ponen de manifiesto lo siguiente:

i) En los geles se detecta como fase única por DRX del material sometido al ATD-TG la circonita cúbica estabilizada. En las muestras cerámicas menos reactivas no se consigue dicha estabilización en las condiciones de trabajo.

ii) La temperatura de cristalización de la circonita está, de acuerdo con la bibliografía², entre 455 °C en el GCPr y 555 °C en la resina de citratos según se indicó en el apartado 6.2.3.1.

iii) El praseodimio disminuye la temperatura de cristalización de la circona cúbica (ver Figura 7.2). En este sentido cabría esperar una mayor reactividad de la muestra GCPr frente a la GC.

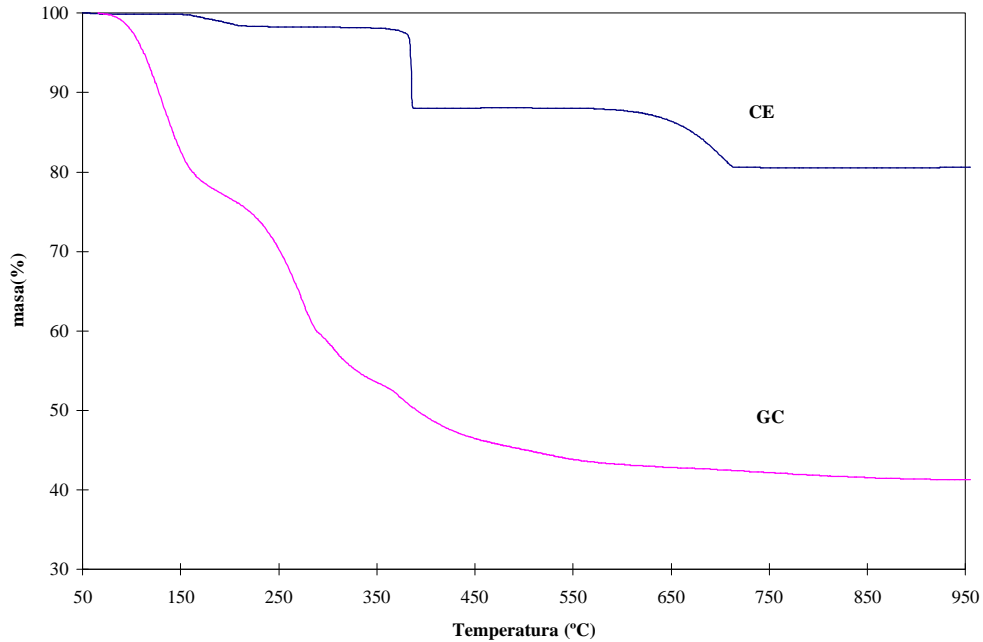


Figura 7.1 Análisis termogravimétrico (TG) de muestras representativas. GC (gel coloidal sin dopar), CE (muestra cerámica sin dopar).

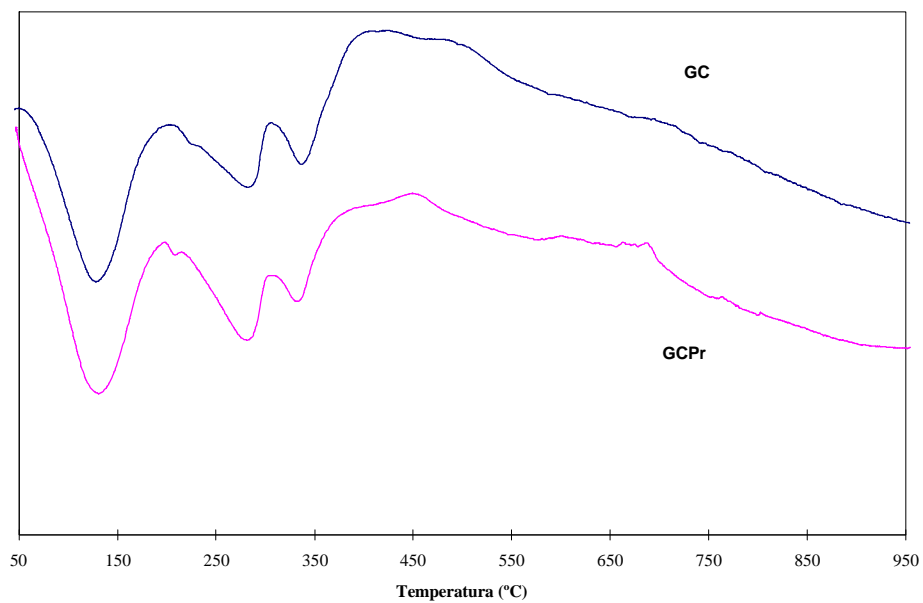


Figura 7.2 Curvas ATD de las muestras preparadas por la ruta gel coloidal.

7.1.2.2 Espectroscopia infrarroja (IR).

Los polvos crudos fueron caracterizados mediante espectroscopía infrarroja (IR) para analizar la naturaleza de los diferentes enlaces presentes en los polvos de partida, así como el grado de desarrollo de la red polimérica en las muestras geles. En la Figura 7.1 se presentan los espectros de muestras representativas cuyas bandas se asignan a los siguientes grupos químicos:

i) O-H/H₂O:

La banda correspondiente al modo de vibración de alargamiento del enlace O-H suele presentarse en torno a los 3.400 cm⁻¹, mientras que la vibración de la molécula de H₂O es la responsable de la banda alrededor de los 1.600 cm⁻¹. La presencia de estas bandas es patente en todas las muestras crudas, incluso aparecen en las muestras preparadas por vía cerámica al utilizarse como precursor del calcio el acetato de calcio.

ii) Grupos orgánicos:

Se aprecian bandas típicas de grupos orgánicos en todas las muestras, incluso en la vía cerámica por el hecho ya comentado anteriormente.

El grupo ácido COO-H suele asociarse a una banda alrededor de los 3.000 cm⁻¹, tal como sucede en la vía gel coloidal (3.150 cm⁻¹ en ambas), no detectándose en el resto.

La vibración de tensión del enlace carbonilo (C=O) se le atribuye la banda que se presenta entre 1.500-1.900 cm⁻¹ dependiendo del entorno. Según esto, puede asignarse a este grupo la banda que aparece cerca de los 1.400 cm⁻¹ en las vías cerámicas, y las bandas en torno a 1.560 cm⁻¹, en los geles.

El grupo polipéptido N-C=O suele tener asociadas una banda a 1.449 cm⁻¹, correspondiente al alargamiento asimétrico, y otra a 1.334 cm⁻¹ correspondiente al alargamiento simétrico. Las bandas a 1.454 y a 1.400 cm⁻¹ de la Figura 7.1 en el gel protegido en gelatina (GEPr) se asignaron al alargamiento asimétrico y simétrico respectivamente.

La vibración de flexión fuera del plano asociada al enlace -(CH₂)_n- aparece en todos los geles alrededor de 1.030 cm⁻¹; mientras que la banda a 645 cm⁻¹ se asocia a la flexión fuera del plano del enlace C-H y se observa en todas las muestras.

La banda de flexión del grupo -CH₃ se detecta en torno a 1.380-1.400 cm⁻¹ aunque también el grupo ZrO⁻ presenta bandas en este intervalo, por lo que su asignación puede ser discutida. En el presente trabajo, como se indica posteriormente (ver Figura 7.1), dichas bandas se han asignado al grupo ZrO⁻.

iii) Zr-O:

Las bandas alrededor de 736, 506 y 410 cm⁻¹ características de la baddeleyita³ se detectaron en todas las muestras cerámicas. También la banda a 1.030 cm⁻¹ observada en estas muestras puede atribuirse a este grupo.

iv) Zr-O:

Las muestras crudas en los geles presentan una banda alrededor de 1.380 cm⁻¹, asociable al enlace Zr-O⁻ (O⁻ simboliza un ion oxígeno terminal no puente) producido

en la hidrólisis del n-próximo de circonio (IV) o del oxiclورو de circonio. Como era de esperar dicha banda no se observa en las muestras cerámicas.

v) Zr-O₈:

El grupo reticular ZrO₈ suele tener asociado una banda a 620 cm⁻¹. Esta banda se detecta en todos los geles. En las muestras cerámicas la banda que aparecen en torno a 640 cm⁻¹ se asignan al grupo C-H del acetato de calcio, ya que el entorno del circonio en la circona monoclinica (coordinación 7) es diferente al del grupo ZrO₈.

A partir de los espectros IR de las diferentes muestras no se han podido asignar bandas a enlaces del tipo -M-O-M- o en general -M-R-M- consecuencia de la formación de redes poliméricas en los geles. Por otra parte, no se detectan diferencias en cuanto a las bandas observadas en las muestras dopadas respecto de las no dopadas que nos permitan asignar alguna de ellas al enlace Pr-O.

Los resultados obtenidos nos permiten hacer las siguientes observaciones:

i) los espectros de las muestras dopadas con praseodimio son muy similares a los de las muestras no dopadas.

ii) el grupo ZrO₈ y ZrO⁻ aparece sólo en los geles, la presencia de dicho grupo en los geles crudos puede ayudar a la aparición de circona estabilizada a menores temperaturas respecto de las muestras cerámicas, lo cual ya se observa en el DRX del residuo del ATD-TG.

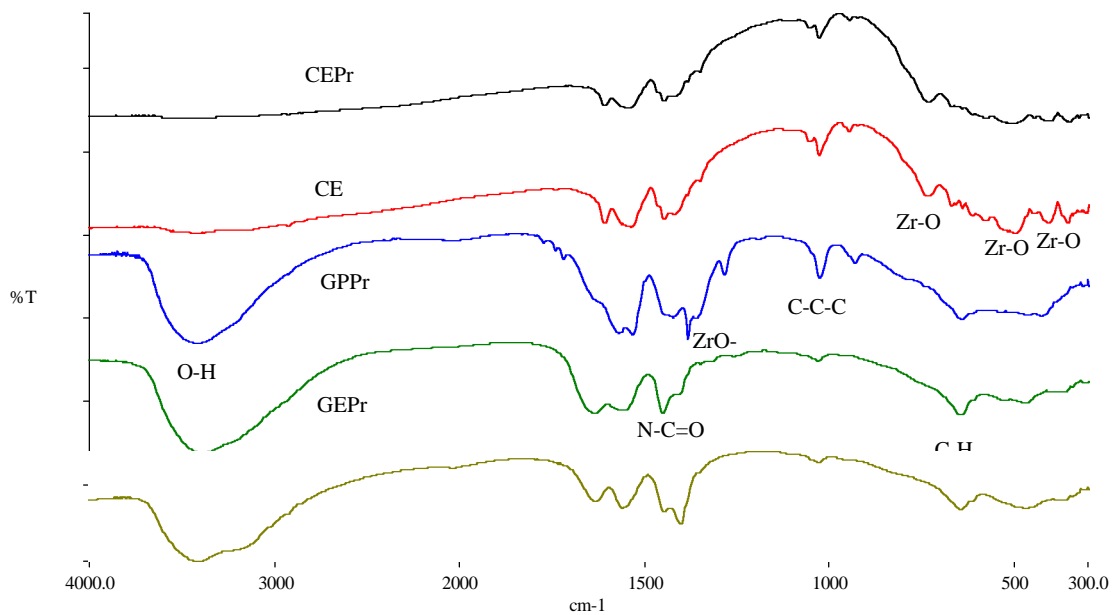


Figura 7.1 Espectros IR de muestras representativas: CEPr, CE, GPr, GEPr, GC.

7.1.3 TRATAMIENTO TÉRMICO Y SINTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS.

Las geles procesados de acuerdo con el apartado 6.2.2 y teniendo en cuenta los resultados obtenidos en el análisis ATD-TG fueron calcinadas a diferentes temperaturas: 500 °C, 900 °C y 1.100 °C, con tiempos de retención de 12 h. para cada temperatura. En la vía cerámica, dada su menor reactividad, y con el fin de conseguir estabilizar el polimorfo de alta temperatura se prosiguió la calcinación a temperaturas superiores, a saber, 1.200 °C y 1.400 °C con el mismo tiempo de retención.

Posteriormente, todas las muestras fueron tamizadas a 40 µm y prensadas uniaxialmente a 250 kgf/cm² en una prensa hidráulica convencional utilizada para la preparación de pastillas de IR. Las pastillas así conformadas fueron sinterizadas a la temperatura correspondiente al campo de formación de la disolución sólida cúbica, en nuestro caso 1.450 °C durante 24 horas. Los tratamientos térmicos se realizaron en un horno eléctrico muflado Carbolite con una de velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

7.1.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

7.1.4.1 Difracción de Rayos X.

7.1.4.1.1 EVOLUCIÓN DE LAS FASES CRISTALINAS CON LA TEMPERATURA.

La evolución de las fases cristalinas, así como el color que presentaban las muestras en función de la temperatura, tanto de los polvos calcinados como de las muestras sinterizadas, se presentan en la Tabla 7.3. A partir de los resultados se pueden hacer las siguientes consideraciones.

En cuanto al color que presentan las muestras la evolución es diferente en los geles y en la ruta cerámica. En los primeros la coloración amarilla en las muestras dopadas esta presente desde los 500 °C hasta las pastillas sinterizadas a 1.450 °C. El coloide sin dopar tiene un color blanco en los polvos y amarillea un poco en las muestras sinterizadas. En las muestras cerámicas sin praseodimio la evolución es semejante a la GC. La dopada (CEPr) tiene una coloración gris debida al precursor de praseodimio (Pr₆O₁₁ negro) hasta los 1.400 °C. A esta temperatura adquiere una coloración amarilla que se mantiene en las muestras sinterizadas.

Atendiendo a la evolución de fases cristalinas en los polvos podemos hacer las siguientes consideraciones:

i) La evolución de las fases cristalinas es semejante en los geles:

a) Carácter amorfo en las muestras crudas, excepto en la vía gel coloidal donde se detectan los picos de cloruro amónico.

b) Aparición a 500 °C de picos muy anchos y de poca intensidad (fase en evolución, no completamente desarrollada) asignables a la circona estabilizada, excepto en GPPr que permanece amorfo a esta temperatura.

c) Evolución de picos a una intensidad media y anchura menor a 900 °C.

d) A 1.100 °C se detecta como fase predominante la circona cúbica (formación de disolución sólida con un tamaño de cristalito superior a los 30 nm) con picos estrechos y muy intensos, siendo de mayor intensidad en la muestra no dopada con praseodimio (GC). En el gel protegido en gelatina (GEP_r) y en la vía citratos (CIP_r), como ya se había comentado en el capítulo anterior (ver Figura 6.8), se detecta CaZrO₃ como segunda fase cristalina a dicha temperatura. En el gel coloidal sin dopar (GC) se detectan picos de intensidad muy débil de circona monoclinica. En las muestras dopadas con praseodimio los picos aparecen desplazados a valores de 2θ menores respecto de las no dopadas (ver Figura 7.1).

ii) En las muestras cerámicas, tal y como se observa en la Figura 7.2, la evolución de fases cristalinas es diferente, ya que partimos de precursores diferentes y de estados no amorfos. En las muestras crudas detectamos los picos asociados a los precursores de circonio (circona monoclinica), de calcio (acetato de calcio), y de praseodimio (Pr₆O₁₁ en la muestra dopada). En el difractograma de las muestras calcinadas a 500 °C observamos además de circona monoclinica, el CaCO₃. Los resultados obtenidos en el análisis térmico diferencial y termogravimétrico ya indicaron la formación de dicha fase cristalina a 400 °C. A 900 °C/12 h, el carbonato de calcio se ha descompuesto formándose, tanto en la muestra dopada con praseodimio (CEP_r) como en la no dopada (CE), el CaZrO₃. Esta fase cristalina se mantiene hasta 1.200 °C en el CEP_r y hasta 1.400 °C en la CE.

Es de destacar, en CEP_r, la aparición a 1.100 °C del pirocloro de praseodimio (Pr₂Zr₂O₇) que se mantiene hasta 1.200 °C/12 h. ya que retiene el praseodimio en el medio de reacción a estas elevadas temperaturas. Esto concuerda con los resultados obtenidos en el estudio realizado sobre el sistema Pr₂O₃-ZrO₂, donde a 1.000 °C/ 3 h. se detectó dicha fase cristalina. En dicho estudio el pirocloro se mantenía estable hasta los 1.400 °C/3 h; ahora con tiempos de retención mayores para cada temperatura, y con la presencia de calcio en el sistema, dicha fase ya no se detecta a 1.400 °C/12 h. Al igual que ocurría con los geles, los picos de difracción de la muestra sin praseodimio (CE) son de mayor intensidad que los de la muestra dopada (CEP_r).

La circona estabilizada se detecta, con picos de intensidad muy débil, a 1.100 °C en la CE y a 1.200 °C en la CEP_r. La formación del pirocloro parece retrasar la aparición de la circona estabilizada en CEP_r y hasta que dicha fase no se descompone a 1.400 °C la circona cúbica no es la fase cristalina predominante en dicha muestra. A esta temperatura, también en la muestra sin praseodimio (CE) la circona estabilizada se detecta como la fase predominante; además se detectan otras fases cristalinas, CaZrO₃ y circona monoclinica tal como se indica en la Tabla 7.3.

En relación a las pastillas preparadas por prensado uniaxial y sinterizadas a 1.450 °C/24 h. presentaban, de acuerdo con el diagrama de fases, como fase única la ZrO₂(c). La única excepción a lo comentado anteriormente era el GC que presentaba como segunda fase cristalina la circona monoclinica tal y como se observa en la Figura 7.1. Los picos aparecen ligeramente desplazados a 2θ menores respecto de la ZrO₂(c) por la formación de la disolución sólida CaO-ZrO₂, si bien no se observan diferencias entre las muestras dopadas y las no dopadas.

A la vista de los resultados se pueden realizar una serie de consideraciones de interés.

El grado de estabilización de la circona es elevado en los geles a una temperatura de 1.100 °C, obteniéndose a dicha temperatura un material ya reaccionado; en la ruta cerámica, menos reactiva, se necesita una mayor temperatura (calcinaciones a 1.200 y a 1.400 °C) si se quiere densificar el material ya reaccionado.

Tal y como se comentó en el apartado 6.2.5.1.1, la estabilización de la circona en los geles tiene lugar por dos mecanismos diferentes: estabilización por confinamiento en una matriz rígida-amorfa y estabilización por formación de una disolución sólida entre la circona y el óxido de calcio. A 900 °C la estabilización se debe fundamentalmente al confinamiento de las partículas de circona en una matriz que está constituida por óxido de calcio y circona amorfa. El tamaño de cristalito a dicha temperatura está por debajo del tamaño crítico de 30 nm para la transición martensítica tal como se indica en la Tabla 7.4. La estabilización de estas partículas ha sido explicada en base a consideraciones de energía libre, energía superficial y energía de nucleación⁴. Conforme aumenta la temperatura en el tratamiento térmico estas partículas de circona estabilizada van creciendo, y al alcanzar el tamaño crítico debería producirse la transformación martensítica. En nuestras muestras dicha transformación no tiene lugar porque al efecto de confinamiento en la matriz se le suma además el efecto estabilizador del óxido de calcio, que entra en disolución sólida con la circona. De esta manera se estabiliza el polimorfo cúbico con un tamaño de cristalito a 1.100 °C superior a 50 nm según se indica en la Tabla 7.4. El praseodimio, como se ha estudiado en el capítulo 5, no tiene el efecto estabilizador del calcio aunque su entrada en disolución sólida en la red de la circona modifica dicho efecto estabilizador.

Por otra parte es de destacar que las muestras cerámicas reaccionan de manera muy diferente a como lo hacen los geles. La formación del pirocloro de praseodimio (Pr₂Zr₂O₇) en dichas muestras no detectado en los geles así lo indica. Como se ha comentado anteriormente las muestras cerámicas, menos reactivas que los geles, necesitan mayores temperaturas de calcinación para estabilizar la circona cúbica; la formación del Pr₂Zr₂O₇ es importante porque retiene al praseodimio en el medio de reacción en dichas condiciones.

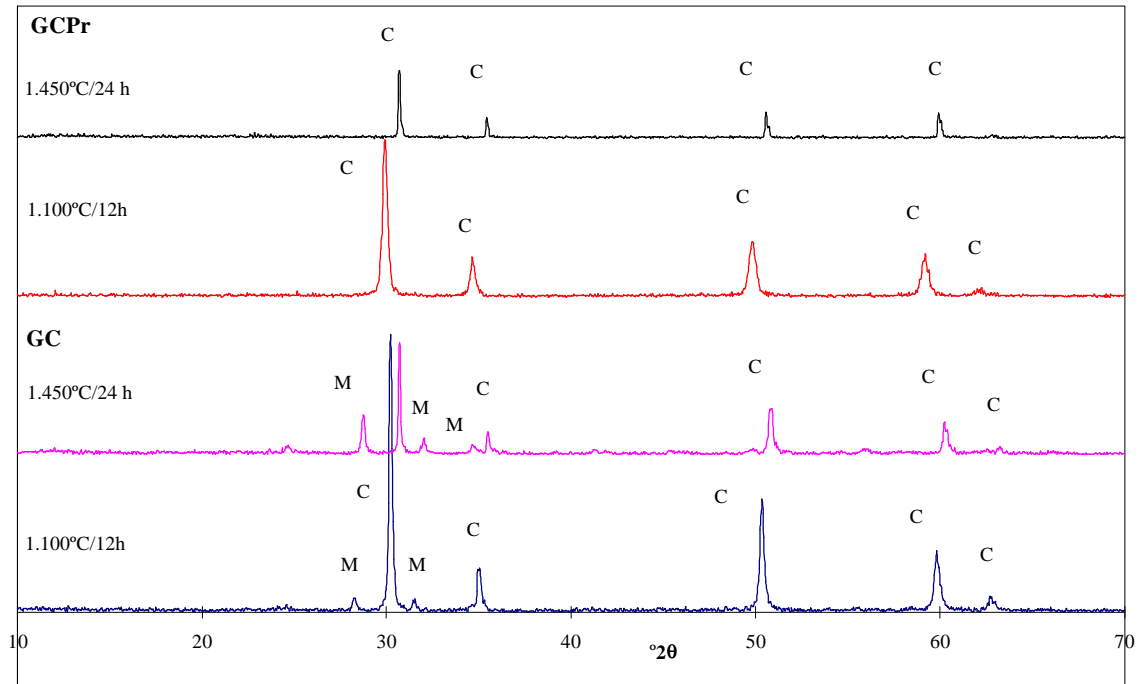


Figura 7.1 Difractograma del gel coloidal sin dopar (GC) y gel coloidal con praseodimio (GPr) a 1.100 °C y de las muestras sinterizadas a 1.450°C.

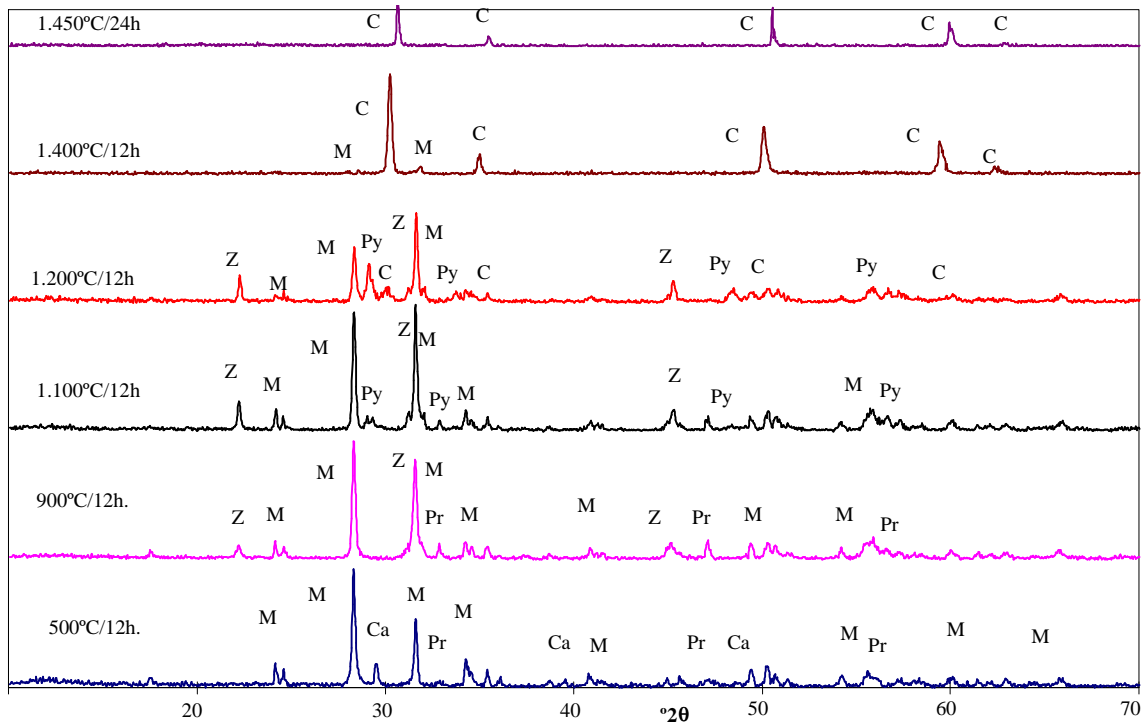


Figura 7.2 Evolución de las fases cristalinas en la muestra cerámica con praseodimio en función de la temperatura (CEPr).

Tabla 7.3 Difracción de RX

	Crudo	500 °C 12 h	900 °C 12 h	1.100 °C 12 h	1.200 °C 12 h	1.400 °C 12 h	1.450 °C 24 h*
GC	N b	T(d) b	T(m) b	C(mf) M(md) b	NC	NC	C(mf) M(m) b
GCPPr	N v	T (d) a	T(m) a	C(mf) a	NC	NC	C(mf) a
GEPr	A v	T(d) a	T(m) a	C(mf) Z(md) a	NC	NC	C(mf) a
CIPr	A v	T(d) a	T(m) a	C(mf) Z(md) a	NC	NC	C(mf) a
GPPr	A v	A n	T(m) a	C(mf) a	NC	NC	C(mf) a
CE	M(mf) Ac(md) b	M(mf) Ca(m) b	M(f),Z(m)) b	M(m),Z(f) C(md) b	M(m), Z(d) C(f) g	C(mf) M(d),Z(md)) b	C(mf) b
CEPr	M(mf) Ac(md) Pr(md) g	M(mf) Ca (m) Pr(md) g	M(f),Z(m)) Pr(md) g	M(f),Z(m) Py(md) g	M(m),Z(m)) Py(d) C(md) g	C(mf) Z(md) M(md) a	C(mf) a

* Pastilla sinterizada. **Fases cristalinas:** C (ZrO₂ cúbica), M (ZrO₂ monoclinica), Z (CaZrO₃), Py (Pr₂Zr₂O₇), Ca (CaCO₃), Ac (Ca(CH₃COO)₂), Pr (Pr₆O₁₁), N (NH₄Cl), NC (no calcinado), A (amorfo). **Color:** v (verde), n (negro), g (gris), a (amarillo), b (blanco). **Intensidad de los picos:** md (muy débil), d (débil), m (medio), f (fuerte), mf (muy fuerte).

7.1.4.1.2 TAMAÑO DE CRISTALITO.

Se calculó el tamaño de cristalito siguiendo el método de Scherrer (apartado 3.5.1.2.) de las todos los polvos de los geles calcinados a 900 °C y 1.100 °C. En las muestras cerámicas no se realizó dicho cálculo porque tal como se indicó en el apartado anterior a dichas temperaturas no se había estabilizado la circonita cúbica.

Para calcular el tamaño de cristalito de las muestras sinterizadas se molturaron las pastillas y posteriormente se aplicó el mismo método que en los polvos. Los resultados obtenidos se reflejan en la Tabla 7.4.

Como puede apreciarse en la Tabla 7.4, a 900 °C el tamaño de cristalito es bastante similar en todos los geles y está por debajo de 30 nm, siendo la resina de citratos y el gel protegido en gelatina los que presentan un tamaño de partícula ligeramente superior al resto (~ 4 nm). A 1.100 °C se tienen valores de tamaño de cristalito comprendidos entre 51 (GCPPr) y 61 nm (GC), muy por encima del tamaño crítico (~ 30 nm) para la transición martensítica. La resina de citratos (CIPr), al igual

que ocurría a 900 °C, es la que presenta un tamaño de cristalito mayor en las muestras dopadas.

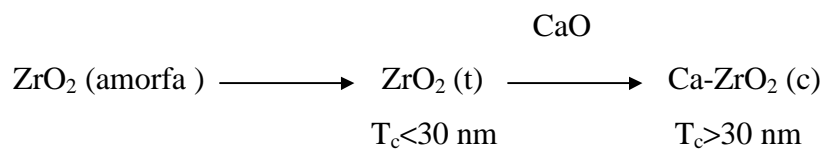
Tabla 7.4 Tamaño de cristalito (T_c).

Método	T _c (nm) 900 °C	T _c (nm) 1.100 °C	T _c (nm) 1.450 °C*
CE	--	--	80
CEPr	--	--	80
GC	23	61	83
GCPr	22	51	80
CIPr	26	57	91
GEPr	27	54	70
GPPr	22	54	91

*Polvo de las pastillas sinterizadas a 1.450 °C/24 h.

Estos resultados confirman la hipótesis que se había planteado, es decir, que a 900 °C la circona tetragonal está estabilizada por efecto del confinamiento en una matriz rígida amorfa (constituida por circona y óxido de calcio) con un tamaño de cristalito por debajo del crítico (30 nm)⁴ para la transición martensítica. A 1.100 °C, una vez superados los 30 nm, la estabilización de la circona cúbica con un tamaño de partícula superior al crítico tiene lugar fundamentalmente por formación de una disolución sólida entre la circona y el óxido de calcio.

La secuencia que describe el proceso sería la siguiente:



7.1.4.1.3 CONCENTRACIÓN RELATIVA DE CIRCONA ESTABILIZADA.

Para conseguir materiales compuestos con propiedades óptimas interesa tener un elevado porcentaje de circona estabilizada⁵. El grado de desarrollo de la estabilización de circona dependerá en gran medida del grado de homogeneidad alcanzado en la síntesis de las muestras, ya que tanto la eficiencia del confinamiento en la matriz como el mayor o menor desarrollo de la disolución sólida entre la circona, el óxido de calcio y, si es el caso, el óxido de praseodimio, depende de la homogeneidad del sistema químico de partida.

La concentración relativa de circona estabilizada se obtuvo para las mismas muestras y temperaturas que para el tamaño de cristalito. Las pastillas sinterizadas a

1.450 °C/24 h fueron molturadas y a partir del polvo obtenido se calculó, siguiendo el mismo procedimiento que para el resto de muestras (apartado 3.5.1.3), la concentración relativa de circona estabilizada.

A partir de los resultados mostrados en la Tabla 7.5, puede verse como a 900 °C la vía gel coloidal sin praseodimio (GC) presenta una mayor estabilización relativa de la circona que el resto de geles, cuyos resultados entre ellos son muy similares (~70 %).

A 1.100 °C la diferencia entre la muestra sin praseodimio y el resto son mucho menores, alcanzando en todas un grado de estabilización alto (90 %) a excepción de la vía polimérica que presenta una menor concentración relativa de la circona (82%). Este hecho puede explicarse debido a la alta homogeneidad alcanzada en la ruta del gel polimérico que promueve el desarrollo de estados amorfos o de baja cristalinidad (Tabla 7.3), necesitándose por tanto temperaturas más elevadas para alcanzar un grado de estabilización de la circona semejante al resto de las muestras tal como se había comentado anteriormente. Siguiendo este razonamiento, en el resto de las muestras la nucleación tendría lugar, con mayor facilidad que en la muestra polimérica, según un mecanismo de nucleación heterogénea; ello explicaría el mayor desarrollo cuantitativo de cristales de circona a las dos temperaturas de 900 y 1.100 °C tal y como se observa en la Tabla 7.5.

Así, a 1.450 °C no se observan cambios significativos en el grado de estabilización de la circona respecto de los polvos calcinados a 1.100 °C (excepto el GPPr y la muestra GC), lo cual es indicativo de que el material ya había reaccionado antes de la sinterización. El GPPr presenta a 1.450 °C una concentración de circona estabilizada relativamente alta respecto del polvo a 1.100 °C y semejante al resto de geles, lo cual reforzaría la hipótesis de la nucleación homogénea de esta vía y la mayor reactividad de la misma una vez superado el proceso de nucleación homogénea. La detección de fase monoclinica en la vía gel coloidal sin dopar (GC) (pico de intensidad media según Tabla 7.3) explica la disminución significativa en la concentración relativa de circona estabilizada en esta muestra. El gel coloidal con praseodimio (GCPPr), única vía sol-gel en la que se detecta circona cúbica estabilizada como fase única (ver Tabla 7.7) es la que presenta una mayor concentración relativa.

La concentración relativa de circona estabilizada a altas temperaturas en las muestras cerámicas presenta unos valores semejantes e inferiores a los geles.

Los resultados obtenidos indican una mayor estabilización de la circona en los geles (excepto GC por la presencia de monoclinica) lo cual concuerda con resultados obtenidos en la DRX (apartado 7.1.4.1.1) y con la mayor homogeneidad de estas vías respecto de la ruta cerámica.

Tabla 7.5 Concentración relativa de circona estabilizada.

Método	[ZrO₂] 900 °C	[ZrO₂] 1.100 °C	[ZrO₂] 1.450 °C*
CE	--	--	94
CEPr	--	--	93
GC	100	100	76
GCPr	74	96	100
CIPr	74	95	98
GEPr	72	94	98
GPPr	68	82	97

*Polvo de las pastillas sinterizadas a 1.450 °C/24 h.

7.1.4.1.4 MEDIDA DE PARÁMETROS RETICULARES.

Los resultados de parámetros reticulares del capítulo anterior nos permiten afirmar la entrada del praseodimio en disolución sólida de la circona estabilizada con calcio en muestras preparadas por vías sol-gel. En el presente capítulo dicho estudio se amplía a muestras cerámicas, a muestras no dopadas (sin praseodimio) y a temperaturas de calcinación/sinterización superiores (1.450 °C/24 h) con el objeto de estudiar la influencia de la entrada del calcio y del praseodimio en la red de la circona y su estabilización con la temperatura.

Las medidas fueron realizadas en las muestras calcinadas a 900 °C, 1.100 °C y 1.450 °C en los geles y a 1.450 °C en las muestras cerámicas. Los valores obtenidos fueron comparados con los parámetros reticulares asociados a la circona cúbica según la ficha JCPDS número 27-997. Los resultados obtenidos se reflejan en la Tabla 7.6. A partir de los mismos podemos realizar las siguientes consideraciones.

A 900 °C las muestras dopadas presentan un volumen de celda significativamente mayor ($\sim 4 \text{ \AA}^3$) que la muestra sin dopar; el valor de esta última es mayor que el observado en la ficha JCPDS número 27-997 que corresponde al polimorfo cúbico de la circona sin ningún catión estabilizador en su red.

A 1.100 °C se observa la misma tendencia. Los valores de volumen de celda son ligeramente mayores ($\sim 1 \text{ \AA}^3$) respecto de las muestras dopadas a 900 °C (variación mucho menor en CIPr sólo $0,6 \text{ \AA}^3$); la muestra sin dopar (GC) apenas experimenta variación de los parámetros reticulares al aumentar la temperatura de calcinación. Los resultados obtenidos para esta muestra sin praseodimio (GC) están en concordancia con los datos recogidos en la bibliografía para la disolución sólida CaO-ZrO₂^{6,7,8}.

Las muestras sin dopar sinterizadas a 1.450 °C/24 h (CE y GC) presentan valores muy semejantes entre ellas y significativamente menores que las dopadas con praseodimio.

Los valores obtenidos en estas últimas son similares en los geles mientras en la muestra cerámica (CEPr) se obtienen unos valores de parámetros reticulares menores ($\sim 2 \text{ \AA}^3$).

Tabla 7.6 Medidas de parámetros reticulares.

MUESTRA	*Ficha JCPDS: a=b=c= 5,09 Å; V= 131,9 Å ³					
	900 °C		1.100 °C		1.450 °C**	
	a=b=c (Å)	V(Å ³)	a=b=c (Å)	V(Å ³)	a=b=c (Å)	V(Å ³)
CE	--	--	--	--	5,129(1)	134,93(8)
CEPr	--	--	--	--	5,159(1)	137,31(8)
GC	5,120(5)	134,2(4)	5,127(2)	134,7(2)	5,123(3)	134,4(2)
GCPr	5,156(1)	137,07(8)	5,177(1)	138,75(8)	5,177(1)	138,75(8)
CIPr	5,177(1)	138,75(8)	5,185(1)	139,39(8)	5,182(1)	139,15(8)
GEPr	5,176(2)	138,6(2)	5,189(2)	139,7(2)	5,180(1)	138,99(8)
GPPr	5,170(1)	138,19(8)	5,183(1)	139,23(8)	5,183(1)	139,23(8)

* Parámetros de la ficha JCPDS nº 27-997 correspondiente a la circona cúbica.**Polvo de la pastilla sinterizada a 1.450 °C/24 h.

Los resultados obtenidos ponen de manifiesto diferentes hechos:

a) La evolución en función de la temperatura indica una variación significativa de los parámetros reticulares en las muestras calcinadas a 1.100 °C respecto de los polvos calcinados a 900 °C. Sin embargo a 1.450 °C los valores obtenidos son semejantes a los de 1.100 °C. Esto puede explicarse porque a 900 °C, tal como indicaban los picos anchos y de intensidad media en DRX, el sistema todavía está evolucionando y posiblemente el praseodimio y el calcio (ver Tabla 7.6 muestra GC) no haya entrado en su totalidad en la red de la circona, estabilizándose básicamente el polimorfo tetragonal con un tamaño de partícula inferior a 30 nm por confinamiento en la matriz de circona. Al aumentar la temperatura la entrada del calcio estabiliza la circona cúbica por formación de una disolución sólida, tal como se ha comentado en el apartado 7.1.4.1.1, con el consiguiente aumento de los parámetros reticulares.

b) El praseodimio entra en la red de la circona formando una disolución sólida en todas las muestras dopadas. Su mayor radio iónico para un índice de coordinación 8, tal y como se ha comentado en el apartado 6.2.5.1.4, explicaría esa variación de parámetros reticulares.

c) El praseodimio entra a menor temperatura (900 °C) y en mayor cantidad (coloración más amarilla, mayor volumen de la celda unidad) en las muestras preparadas mediante geles. En las muestras cerámicas la entrada de praseodimio a 900 °C es inviable pues todavía el sistema no ha evolucionado y no se ha estabilizado la circona. El hecho de obtener unos parámetros reticulares menores en la CEPr puede explicarse por la menor reactividad de esta vía frente a los geles, por lo que son necesarios o una mayor temperatura o unos tiempos de retención mayores.

7.1.4.1.5 APLICACIÓN DEL MÉTODO RIETVELD.

Con el objetivo de realizar un análisis de la estructura y microestructura de las diferentes muestras, se aplicó el método Rietveld, el cual está basado en el análisis de las “observaciones directas” que se obtienen en un diagrama DRX de polvo. Por ello las pastillas sinterizadas a 1.450 °C/12 h se molidieron hasta obtener un polvo a partir del cual poder realizar las medidas correspondientes.

A partir de los resultados presentados en la Tabla 7.7 observamos, en cuanto a parámetros reticulares, la misma tendencia (aunque con valores ligeramente superiores, del orden de milésimas de Å) que ya se observa en los parámetros reticulares obtenidos anteriormente mediante el programa POWCAL y LSQC.

Las distancias interatómicas obtenidas corresponden a valores promedio de las distancias metal (calcio, circonio, praseodimio)-oxígeno. Según se indica en el apartado 1.2.1, en la circona cúbica con estructura de fluorita los ocho O²⁻ que rodean al Zr⁺⁴ son equidistantes, siendo la distancia Zr-O de 2,20 Å. Los resultados obtenidos para las muestras en cuestión indican una variación significativa respecto de dicha distancia, mayor en las muestras dopadas con praseodimio. Este resultado concuerda con los datos de parámetros reticulares en cuanto a la formación de la disolución sólida de praseodimio en circona cúbica estabilizada con óxido de calcio, ya que tanto el calcio como el praseodimio, con radios iónicos mayores que el circonio, producen un aumento de las distancias medias metal-oxígeno al sustituir al circonio en la red de la circona cúbica.

En cuanto a las discrepancias entre la estequiometría teórica formulada y la obtenida por aplicación del método Rietveld observamos como en todas las muestras se obtienen un mayor número de vacantes de oxígeno respecto de las teóricamente esperadas, lo cual indica que no se ha obtenido la muestra con la composición teóricamente formulada.

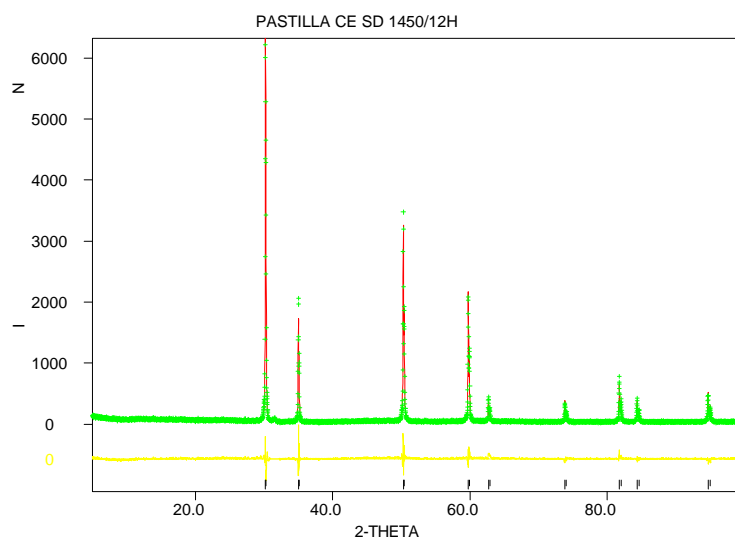


Figura 7.1 Diffractograma de la muestra GCPPr obtenido a partir del análisis por el método Rietveld.

Tabla 7.7 Parámetros estructurales obtenidos mediante el método Rietveld.

MUESTRA	PARÁMETROS RECTICULARES (Å)	M-O (x8) (Å)	O_x(Δ)*	DRX
CE	5,13260 (3)	2,2225 (1)	1,44 (0,36)	C
CEPr	5,16502 (3)	2,2365 (1)	1,56 (0,19)	C
GC	5,12813 (1)	2,2205 (1)	1,53 (0,27)	C, M
GCPPr	5,18217 (4)	2,2439 (1)	1,34 (0,41)	C
CIPr	5,18627 (3)	2,2457 (1)	1,42 (0,43)	C, Z
GEPr	5,18787 (3)	2,2464 (1)	1,42 (0,33)	C, Z
GPPr	5,18730 (3)	2,2365 (1)	1,40 (0,35)	C, Z

* O_x = Formulación relativa al oxígeno obtenida por el método Rietveld; **M-O (x8)**: Distancias interatómicas metal (Ca, Pr, Zr) oxígeno para el entorno dodecaédrico del metal en la estructura tipo fluorita; Δ= Variación respecto de la formulación teórica: Pr_{0,1} Ca_{0,2} Zr_{0,7} O_{1,75} (para la muestra dopada), Ca_{0,2} Zr_{0,8} O_{1,8} (para la muestra no dopada); **DRX**: Fases detectadas por difracción de rayos X del polvo de las pastillas sinterizadas C (ZrO₂ cúbica), M (ZrO₂ monoclinica), Z (CaZrO₃).

7.1.4.2 Medidas de densidad.

Tal como se ha comentado en la apartado 1.3.2, para conseguir una buena densificación sin un excesivo crecimiento conviene trabajar o bien a temperaturas altas con tiempos de retención cortos o bien a temperaturas menores y con tiempos de retención más prolongados. En este trabajo se optó por este segundo camino, y las muestras fueron sinterizadas a 1.450 °C/24 h. Las densidades se obtuvieron aplicando el principio de Arquímedes, y se calcularon posteriormente los porcentajes alcanzados de densificación a partir de una estimación de la densidad teórica de las muestras tal como se describe en el apartado 3.7. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 7.8

Las densificaciones obtenidas van desde el 87% de la muestra CE hasta el 96% de la CEPr. Estas densificaciones relativamente bajas deben atribuirse fundamentalmente a que no se realizó antes del tratamiento de prensado la operación de micronizado (sólo se molidó y se tamizó a 40 μm), manteniéndose así los microagregados. El mantener los microagregados permitirá una mejor caracterización de las posibilidades de sinterización de los polvos obtenidos por las diferentes rutas de síntesis. Por otro lado, es evidente que el prensado uniaxial utilizado no permite obtener las altas densificaciones que se consiguen con otros métodos de prensado como el prensado isostático o el prensado en caliente. Sin embargo con este prensado se evita que se puedan uniformizar los comportamientos de los polvos y así, al igual que ocurría con el mantenimiento de los microagregados, conocer mejor su efecto en la sinterización.

De los resultados presentados en la Tabla 7.8 se observa lo siguiente.

Los geles con praseodimio presentan unas densificaciones prácticamente iguales, a excepción de los coloides, que densifican peor.

La vía cerámica presenta unas diferencias más significativas entre CE y CEPr del orden del 9%.

En las muestras dopadas con praseodimio densifica mejor la muestra cerámica, con diferencias que oscilan entre un 8% (para el GCPr) y un 4% (para el resto). Cabe pensar que el tratamiento térmico efectuado con tiempos de retención largos (24 h) favorecen los métodos cinéticamente más lentos, como es el caso de la muestra cerámica, lo cual explicaría su mayor densificación en relación a los geles con praseodimio. Además, la microestructura de los polvos presinterizados, comentada posteriormente, juega un papel determinante en la sinterización.

Los resultados obtenidos anteriormente nos permiten afirmar lo siguiente:

i) El praseodimio ejerce un efecto positivo en la densificación sobre todo en la muestra cerámica.

ii) Existen tres niveles de densificación: la muestra CEPr con una densificación superior al 96% propia de la etapa final del proceso de sinterización, muestras con una densificación en torno al 92% como GEPr y CIPr y un tercer nivel con densificaciones menores en torno al 90% (CE, coloides).

El análisis por microscopía electrónica de la microestructura tanto de los polvos presinterizados como de las muestras una vez sinterizadas debe explicar las diferentes densificaciones obtenidas.

Tabla 7.8 Medidas de densidad (g/cm³) y densificación.

MUESTRA	ρ Teórica	ρ_m Experimental	d (%)
CE	5,40	4,70	87
CEPr	5,51	5,30	96
GC	5,43	4,90	90
GCPr	5,40	4,80	89
CIPr	5,44	5,00	92
GEPr	5,45	5,00	92
GPPr	5,44	5,01	92

ρ : densidad, ρ_m : densidad obtenida como media de 4 valores, **d (%)**: densificación en porcentaje.

7.1.4.3 Microscopía óptica.

Se utilizó la microscopía óptica como método de caracterización para tener una visión general de la muestra en cuanto a porosidad, homogeneidad, tipos de agregados etc. Para la caracterización microestructural las muestras se sometieron al estudio mediante microscopía electrónica cuyos resultados se comentan en el apartado siguiente.

La Figura 7.7 y Figura 7.8 nos muestran el aspecto de las muestras sinterizadas a 1.450 °C/24 h, enresinadas y pulidas, a 200 aumentos. En ellas se observa una clara diferencia entre la vía cerámica con praseodimio (CEPr), el gel polimérico con praseodimio (GPPr) y el resto de muestras. Las muestras CEPr y GPPr densifican bien, con porosidad cerrada de la parte final del proceso de densificación y granos bien definidos, sobre todo la CEPr. El resto de muestras presentan una estructura con

agregados en forma de reticulado con un elevado grado de interconexión entre ellos, en la que no se distingue particulado alguno y con una gran porosidad abierta.

En la ruta gel coloidal se observa (ver Figura 7.7) una porosidad abierta mayor que en el resto de geles, con menor grado de interconexión entre los agregados lo que concuerda con la baja densificación obtenida en esta muestra.

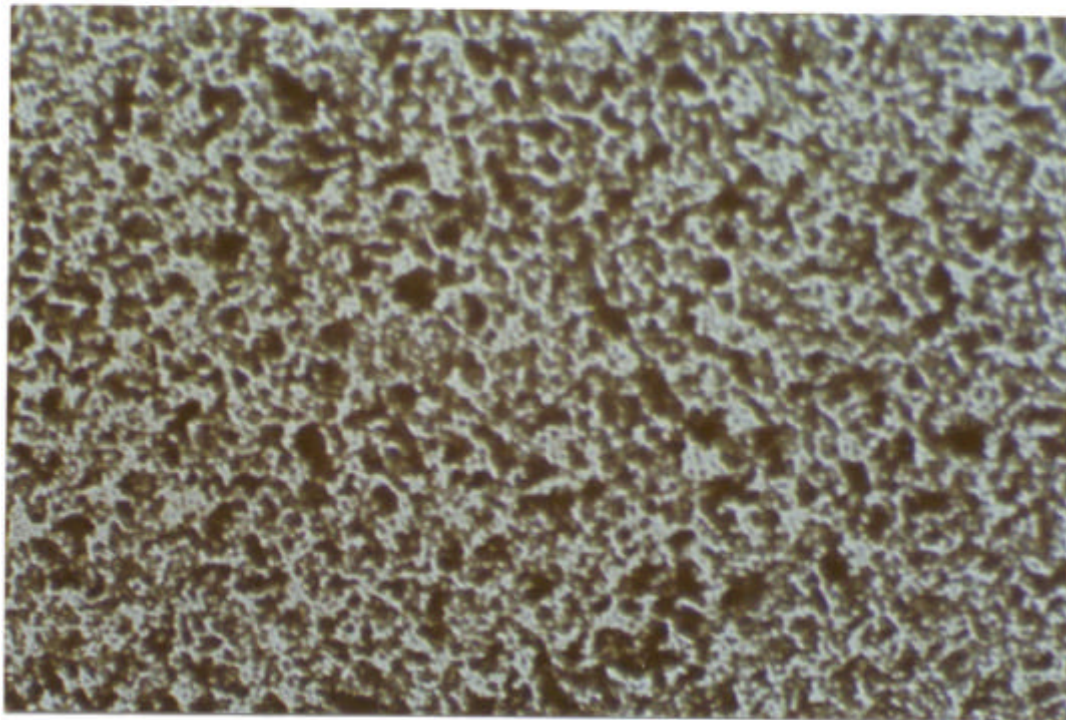
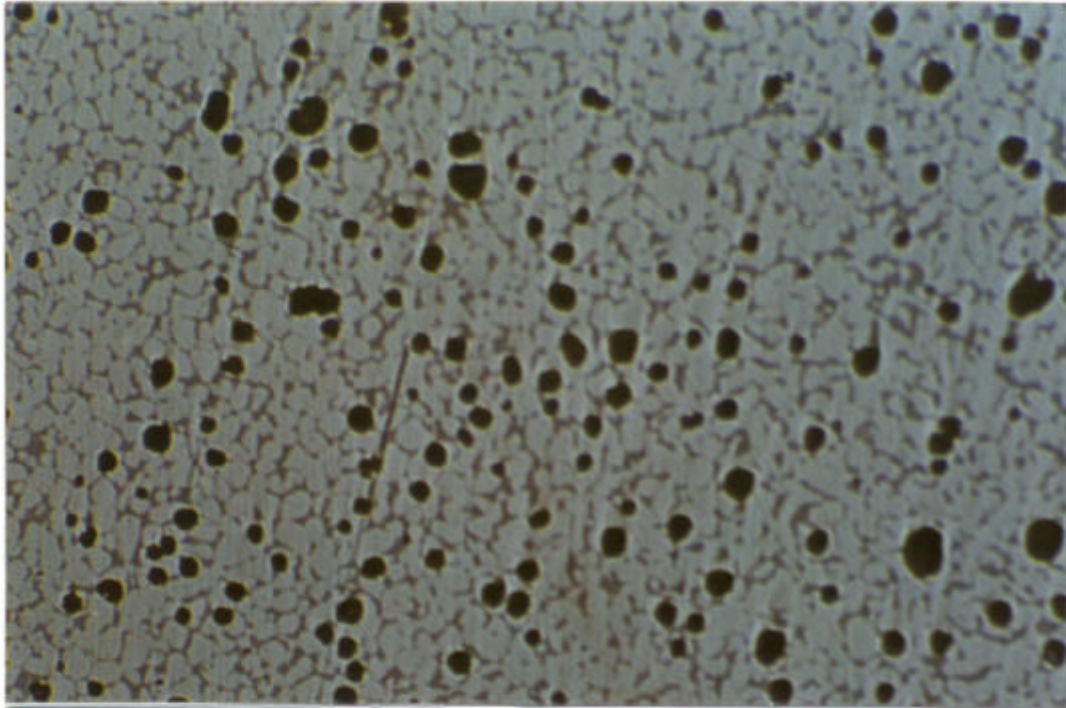


Figura 7.1 Fotos de microscopía óptica (x200)(CEPr arriba, GCPPr abajo).

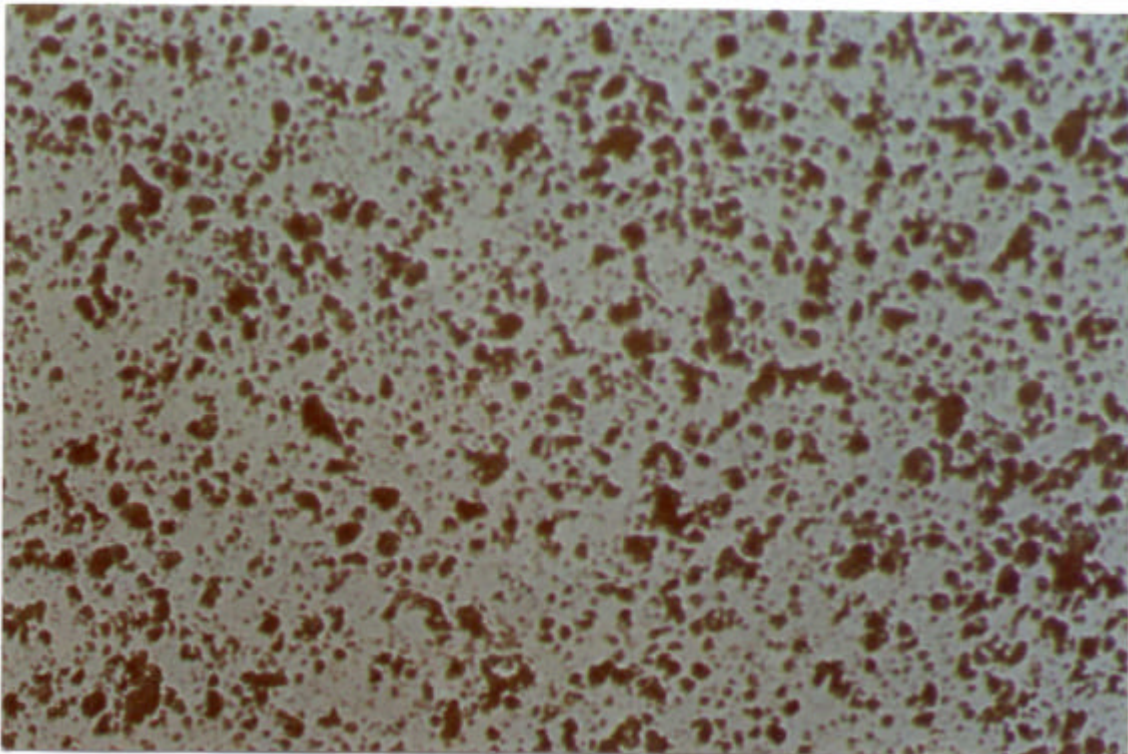
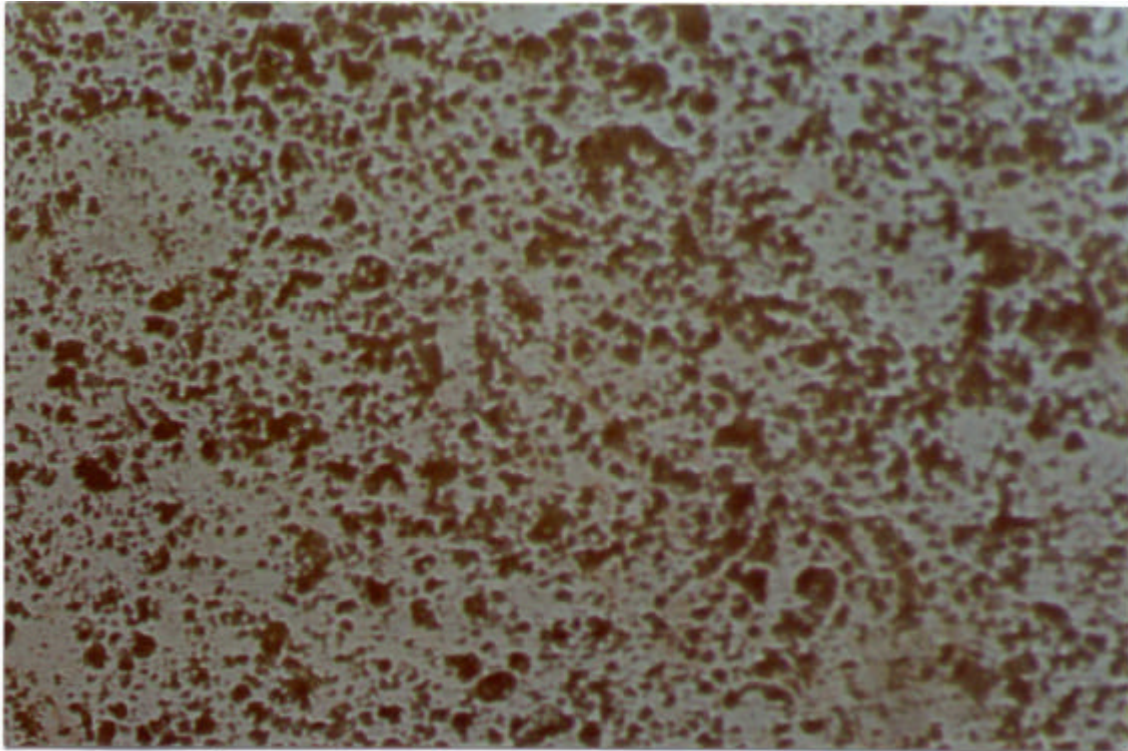


Figura 7.2 Fotos de microscopía óptica (x200) (GEPr arriba, GPr abajo).

7.1.4.4 Microscopía electrónica (MEB-AXDE).

Con el objetivo de realizar un análisis de la sinterizabilidad de las diferentes rutas de síntesis se caracterizaron por microscopía electrónica (MEB/AXDE) los polvos calcinados previos a la sinterización, a saber, polvos calcinados a 1.100 °C/12 h en los geles y los polvos cerámicos calcinados a 1.400 °C/12 h. Estos polvos tal como indican los resultados de difracción de rayos X (ver Tabla 7.8) son polvos en los que el material que densifica es la circona cúbica estabilizada.

En todas las muestras, tanto en la ruta cerámica (ver Figura 7.1) como en los geles, se observa la formación de aglomerados, lo cual no favorece la sinterización y explicaría en parte las bajas densificaciones obtenidas. Tal como se discutió en la introducción (apartado 1.3), la cantidad y tipología de estos agregados es decisiva en la sinterización.

Tabla 7.9 Características de los polvos presinterizados a partir de las Figuras 7.9, 7.10 y 7.11.

MUESTRA	Intervalo tamaño agregados (µm)	Tamaño partícula (nm)
CE	3-40	500-5000
CEPr	5-40	ind.
GC	30-70	ind.
GCPPr	30-70	ind.
CIPr	10-40	ind.
GEPr	10-40	200-500
GPPr	1-30	ind.

Ind= tamaño de partícula indiscernible

En la Tabla 7.9 se presentan las características de los diferentes polvos presinterizados en cuanto a la distribución granulométrica de los agregados, así como del tamaño de partícula observado en las micrografías electrónicas. Se observa que en general es muy difícil discernir en los agregados monolíticos el tamaño de las nanopartículas, en los casos en los que esto es posible, se constata que este tamaño es bastante homogéneo. Por otro lado, los agregados más pequeños (inferiores a 40 µm) de las muestras cerámicas y poliméricas son las que mejor sinterizan cuando hay praseodimio en las muestras, que se muestra muy efectivo como adyuvante de la densificación en todos los casos.

Los resultados obtenidos a partir del análisis AXDE están de acuerdo con la composición teórica formulada. La muestra cerámica CEPr presenta una distribución heterogénea de los elementos, detectándose zonas ricas en calcio y praseodimio, mientras que en los geles, excepto el GCPPr que presentan una distribución homogénea, se observan desagregados de calcio (ver Figura 7.3) asociadas al CaZrO₃ detectado en la difracción de rayos X.

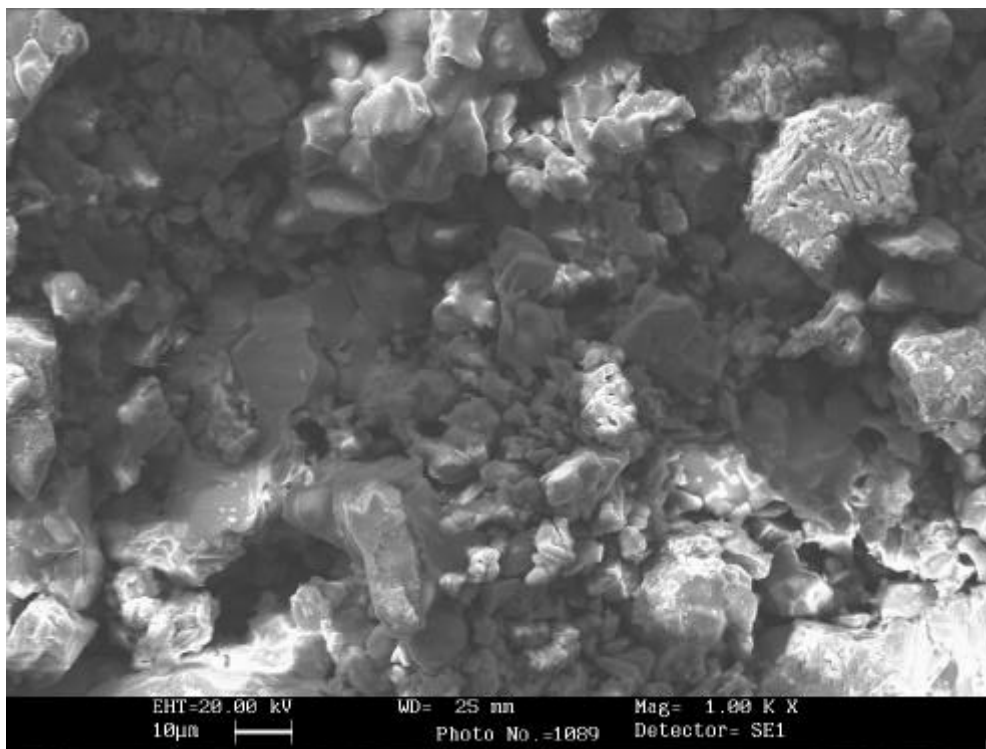
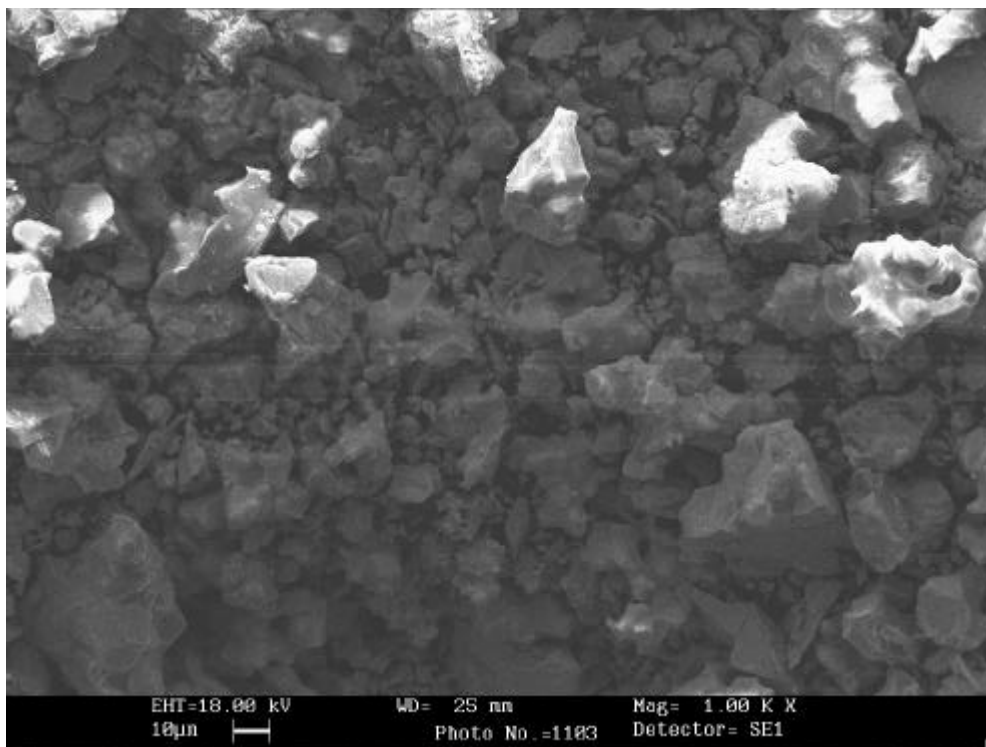


Figura 7.1 Micrografías MEB de los polvos presinterizados de muestras representativas.
Arriba: CEPr calcinada a 1.400 °C/12 h. Abajo: CE calcinada a 1.400 °C/ 12 h.

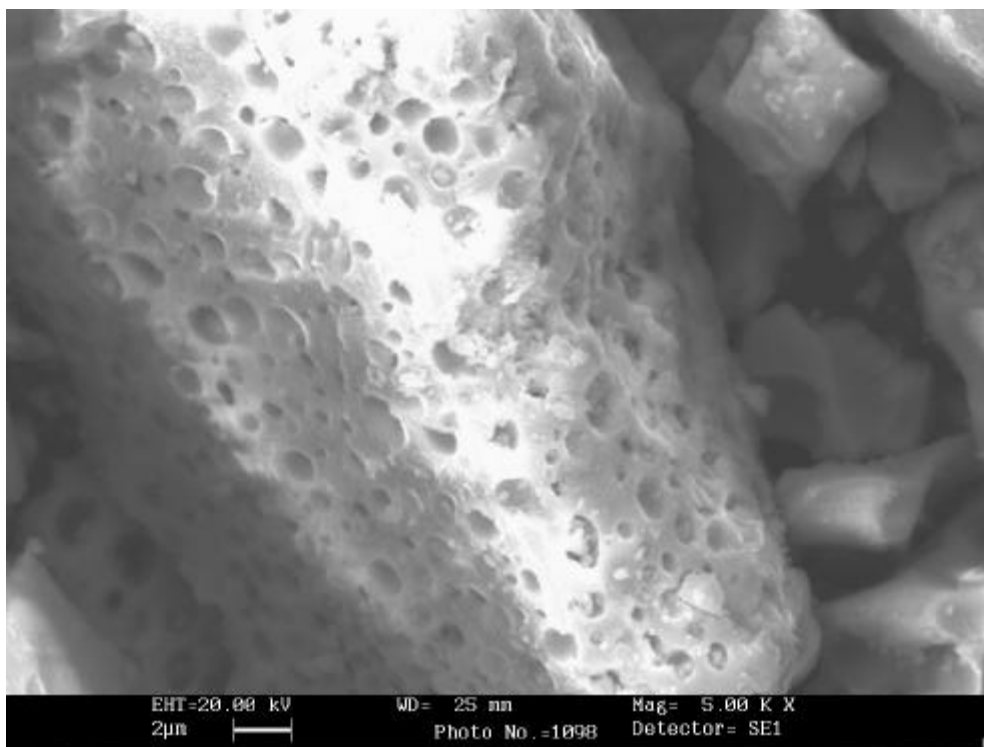
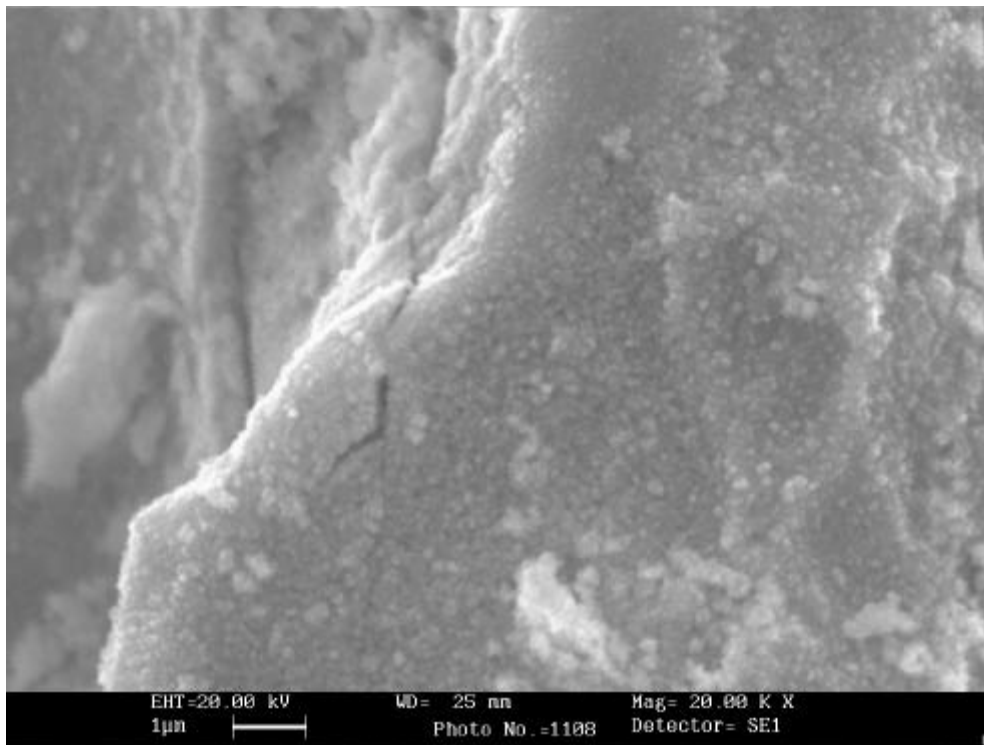


Figura 7.2 Micrografía MEB de los polvos presinterizados de muestras representativas. Arriba: GCPPr calcinado a 1.100 °C/12 h. Abajo: GPPr calcinado a 1.100 °C/12 h.

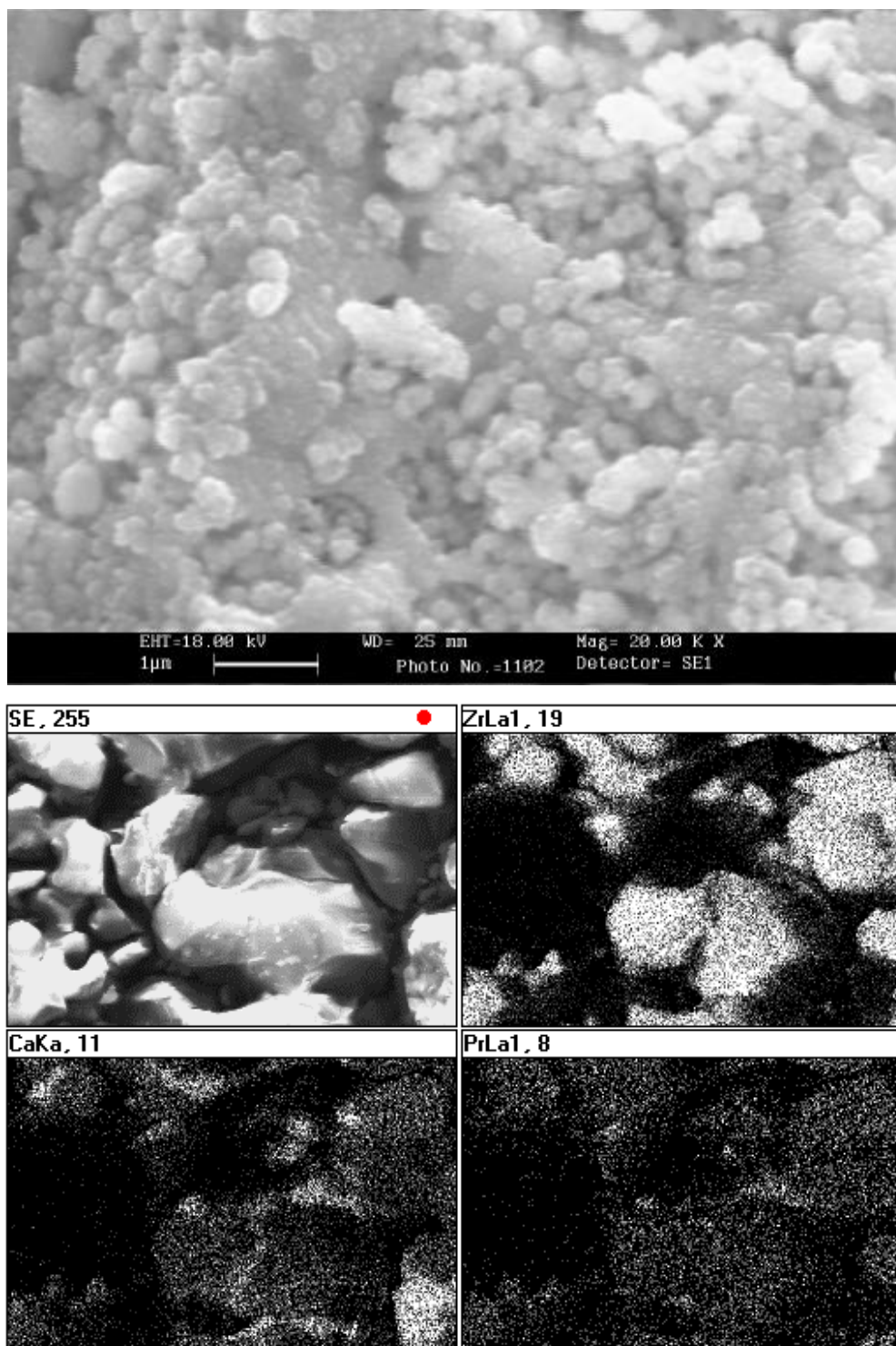


Figura 7.3 Arriba: Micrografía MEB del gel protegido en gelatina (GEPr) calcinado a 1.100 °C/12 h. Abajo: Mapa de contenido obtenido del microanálisis AXDE para la misma muestra.

Una vez caracterizados los polvos presinterizados se realizó el análisis microestructural (MEB/AXDE) de las pastillas sinterizadas a 1.450 °C/24 h pulidas en la matriz epoxi. En la Figura 7.4 y Figura 7.5 se presentan micrografías de muestras representativas.

En la muestra cerámica con praseodimio(CEPr) se observa una microestructura con un tamaño de grano perfectamente definido entre 40-50 µm. La muestra presenta una porosidad cerrada indicativa de que se ha cubierto la segunda etapa del proceso de sinterización. La muestra cerámica sin dopar (CE) presenta una estructura granulada con un tamaño de grano ligeramente menor (entre 20-40 µm). A diferencia de la CEPr la muestra CE presenta una gran porosidad abierta así como microporosidad⁹ lo cual concuerda con la menor densificación de la muestra sin praseodimio.

En los geles coloidales (ver Figura 7.4) y en la resina de citratos (CIPr) se observa, al igual que en CE, microporosidad y porosidad abierta, pero a diferencia de lo que ocurría en CE se observa un aspecto monolítico con un elevado grado de interconexión entre los agregados que dificulta la determinación del tamaño de partícula.

En el gel protegido en gelatina (GEPr) se observa una porosidad abierta menor que en las muestras anteriores, con un tamaño de grano entre 2-3 µm. A diferencia del resto de los geles, el GPr (ver Figura 7.5) presenta, de acuerdo con lo observado en microscopía óptica (apartado 7.1.4.3), una microestructura con porosidad cerrada y un tamaño de grano en torno a 4 µm.

Estas diferencias microestructurales concuerdan con las diferentes densificaciones obtenidas. Las muestras que mejor densifican CEPr y GPr presentan una porosidad cerrada indicativa de la parte final del proceso de sinterización, mientras que las muestras con porosidad abierta y microporosidad son las que peor densifican.

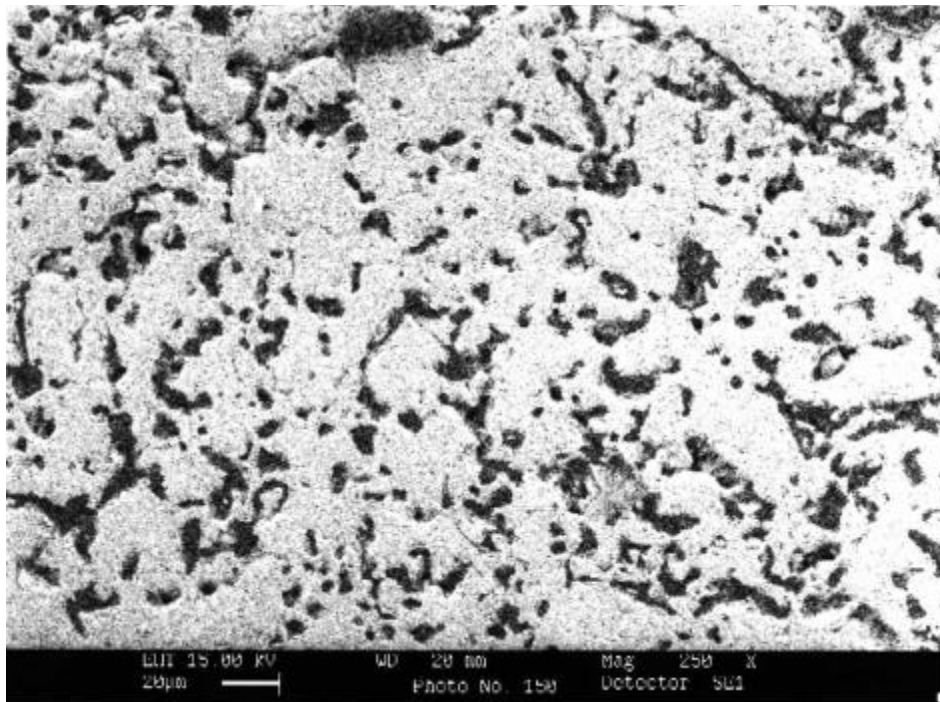
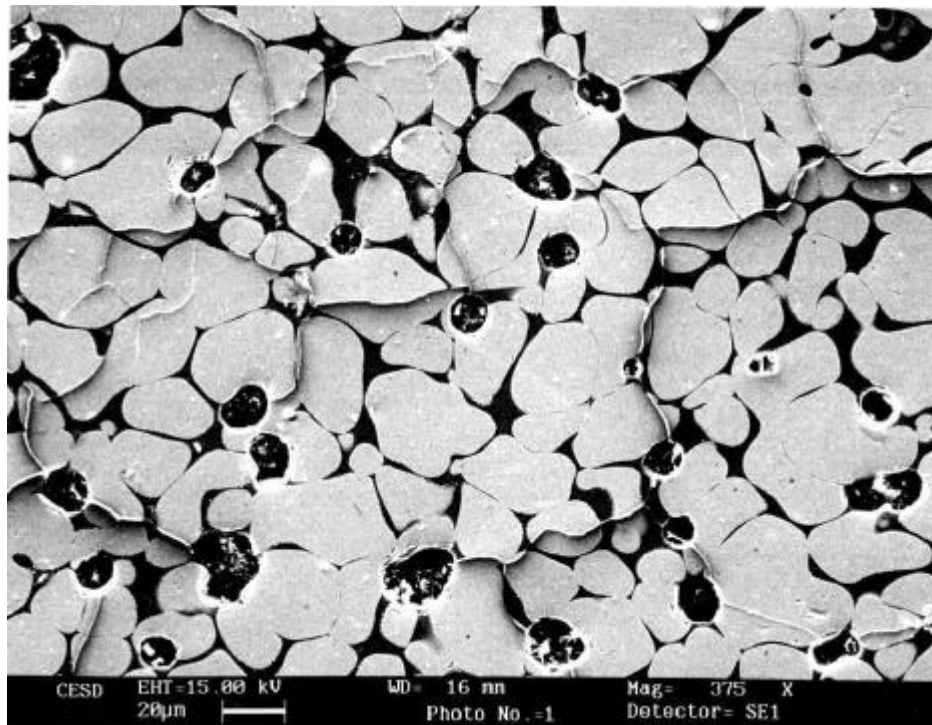


Figura 7.4 Micrografías MEB pastillas enresinadas. Arriba: muestra cerámica con praseodimio (CEPr). Abajo: gel coloidal con praseodimio GCPr.

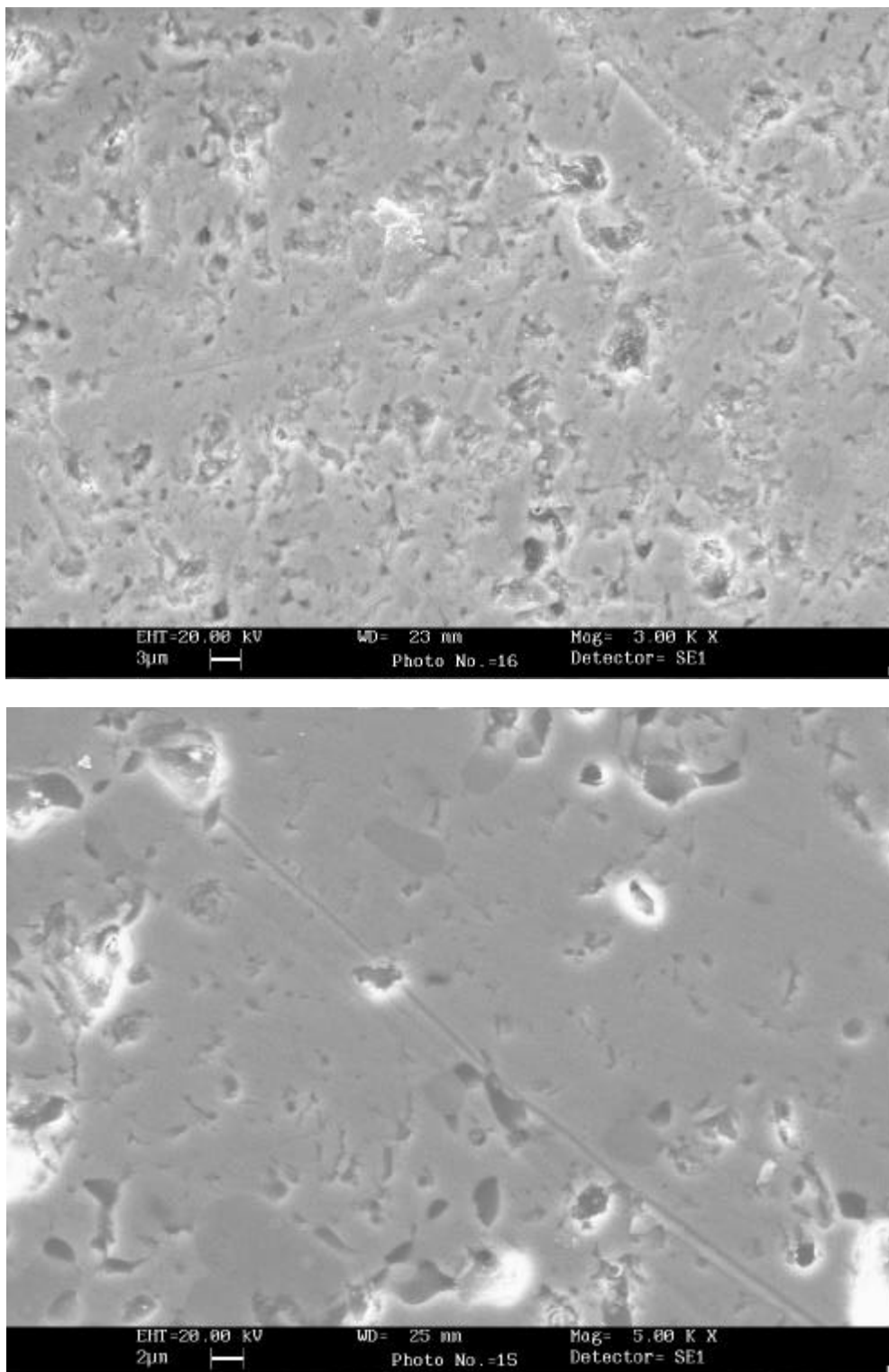


Figura 7.5 Micrografías MEB pastillas enresinadas. Arriba: gel protegido en gelatina con praseodimio (GEPr). Abajo: gel polimérico con praseodimio (GPPr).

Con el fin de estudiar la distribución de los diferentes elementos en la muestra se realizaron microanálisis globales por AXDE de las muestras sinterizadas. En la Figura 7.6 se presentan los mapas de contenido de muestras representativas (CIPr, CEPr).

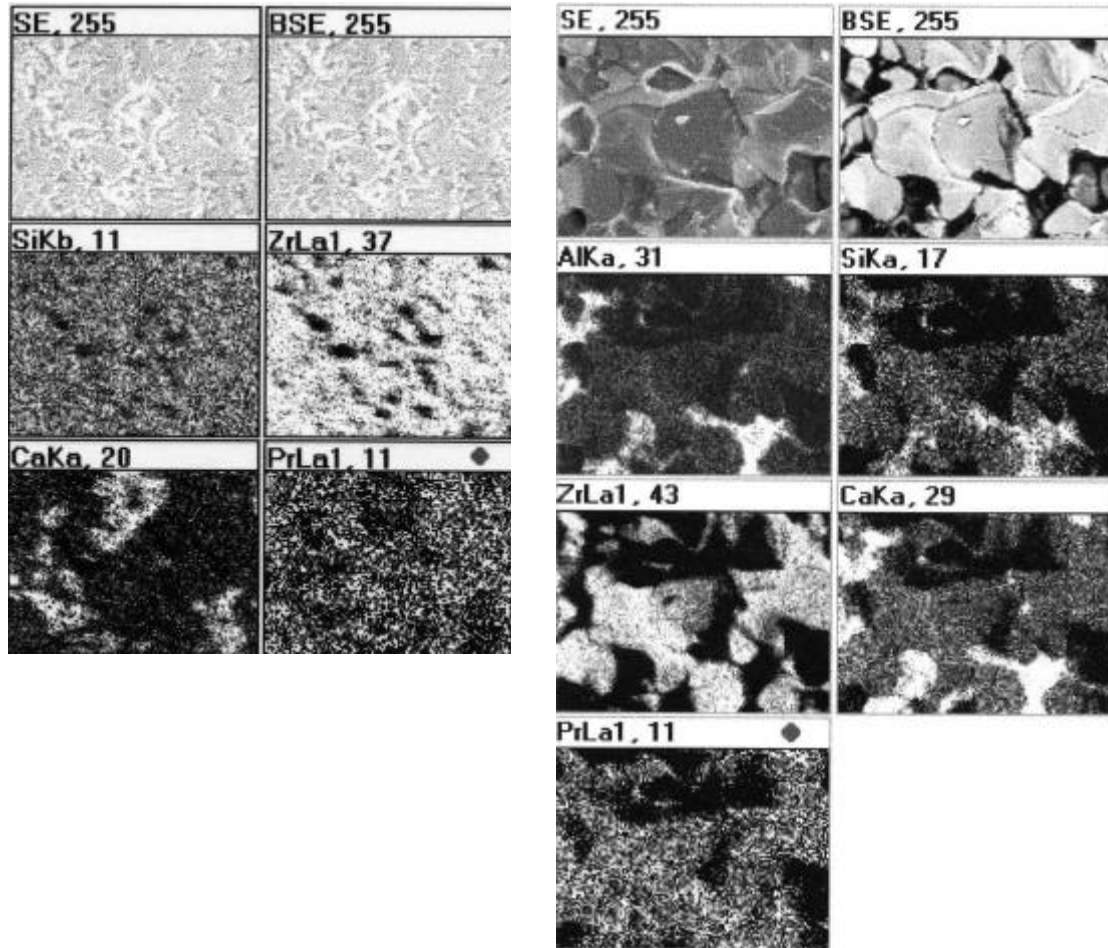


Figura 7.6 Mapas de contenido obtenidos del microanálisis AXDE de muestras representativas: CIPr: izquierda, CEPr: derecha.

En la muestra cerámica con praseodimio (CEPr) observamos una clara heterogeneidad química al igual que ocurría en los polvos presinterizados. Se detectan zonas ricas en calcio y praseodimio junto con impurezas (Si y Al). Todo parece indicar una cosegregación de calcio y de praseodimio en la interfase. En los geles, a diferencia de lo observado en CEPr, el praseodimio se distribuye uniformemente en todas las muestras.

Los coloides son la única vía que presenta una distribución homogénea de los diferentes componentes. En el resto de geles se detectan zonas ricas en calcio en la interfase (ver Figura 7.6), posiblemente se trate de desagregados de CaZrO₃ cuya fase se detectó por DRX a velocidad de goniómetro lenta para determinaciones con el programa Rietveld.

De todo lo comentado anteriormente se pueden realizar las siguientes consideraciones:

i) los resultados de microscopía electrónica están de acuerdo con los tres niveles de densificación obtenidos:

a) la muestra cerámica CEPr y el gel polimérico GPr presentan una porosidad cerrada lo cual concuerda con la densificación del 96% y del 92% obtenida en estas muestras indicativa de haberse superado la segunda etapa del proceso de sinterización,

b) en el gel protegido en gelatina (GEPr) se ha obtenido una densificación en torno al 92%, pero la muestra sinteriza peor con canales de porosidad abierta característicos de la segunda etapa de la sinterización,

c) en los coloides (GC, GCPr) y en la muestra cerámica sin praseodimio (CE) se observan microporos además de grandes poros y canales de porosidad abierta, lo cual está de acuerdo con los valores relativamente bajos, en torno al 90%, obtenidos en estas vías.

ii) El praseodimio se distribuye homogéneamente por todas las muestras, excepto en CEPr, en la que se producen segregaciones de praseodimio en las zonas ricas en calcio, cosa que no sucede en los geles (ver mapping Figura 7.6). Ello explicaría el menor aumento de parámetros reticulares de la CEPr respecto de los geles ya comentado en el apartado 7.1.4.5.

El praseodimio ya ha entrado más como disolución sólida en la circona cúbica en los geles, mientras en la ruta cerámica la entrada del mismo en la red de circona estabilizada todavía no se ha logrado con la misma extensión.

7.1.4.5 Medidas de microdureza Vickers (H_V).

Con el fin de comparar las diferentes rutas de síntesis, así como la influencia del praseodimio en las propiedades mecánicas (microdureza) se realizaron medidas de microdureza Vickers a todas las muestras. Para la obtención de la misma se aplicaron cargas de 200 g durante 25 segundos y los resultados obtenidos como valores promedio de 10 indentaciones sobre cada muestra se presentan en la Tabla 7.10.

En la Tabla 7.10 se observa como la muestra CEPr es la que presenta el valor mayor en cuanto a microdureza Vickers, duplicando incluso a la muestra cerámica sin praseodimio (CE).

Las diferencias en los geles no son tan significativas. Destaca el valor relativamente bajo del GCPr, siendo el GEPr y GPr las rutas con microdurezas semejantes las que tienen un valor más elevado.

Los geles tienen unos valores de microdureza Vickers inferiores a las correspondientes muestras cerámicas.

Los resultados obtenidos indican que hay un efecto positivo del praseodimio, menor en los geles coloidales que en las muestras cerámicas, a pesar de ser el GCPr el polvo que mejor reacciona.

Tabla 7.10 Valores de microdureza Vickers (H_v).

MUESTRA	C(g)*	H_v (GPa)
CE	200	5,2(3)
CEPr	200	10,5(2)
GC	200	3,6(2)
GCPr	200	4,6(1)
CIPr	200	5,4(1)
GEPr	200	7,6(2)
GPPr	200	7,8(2)

*C: carga para la indentación en gramos.

Las diferencias microestructurales observadas en la microscopía electrónica se relacionan con las diferencias de microdureza Vickers obtenidas. La ruta cerámica con praseodimio (CEPr) con tamaño de partícula grande (40-50 μm), porosidad cerrada y mejor densificada, es la que presenta unos valores de microdureza mayores. La muestra GPPr también con porosidad cerrada y niveles de densificación elevados es la que tiene entre los geles una mayor microdureza.

La diferente microestructura de los coloides, la resina de citratos (CIPr) y la muestra cerámica sin dopar (CE), con microporosidad y grandes canales de porosidad abierta (baja densificación), conduce a valores de microdureza menores que en el resto de las muestras. Los coloides, según se ha comentado en el apartado 7.1.4.3 y en el 7.1.4.4, presentaban un porosidad mucho mayor que el resto de geles, con micro y macroporosidad abundante, lo cual venía reflejado en una baja densificación y por tanto con valores menores de microdureza. La presencia de circona monoclinica detectada por DRX (ver Tabla 7.3) en la muestra gel coloidal sin dopar (GC) explicaría la menor microdureza de esta muestra respecto a la dopada (GCPr). El gel protegido en gelatina (GEPr) con una porosidad abierta menor que en los coloides y citratos presenta una mayor microdureza que éstos.

7.1.4.6 Propiedades eléctricas.

El método de impedancia compleja puede permitir en conexión con otras técnicas el poder caracterizar un material policristalino. La existencia de segundas fases cristalinas, la diferente porosidad del material, el tamaño de grano y en general toda la microestructura influye en el transporte eléctrico a través de ese material. La respuesta eléctrica de un material recogida en el espectro de impedancia compleja refleja las diferencias microestructurales del mismo.

Con este fin se midieron las propiedades eléctricas en las diferentes pastillas sinterizadas a 1450 °C/24 h en el intervalo de temperaturas 400 °C-1.000 °C. La respuesta eléctrica de las diferentes muestras se ajusta a diferentes circuitos con distintos elementos RQ.

A partir de los resultados obtenidos se observan dos respuestas eléctricas claramente diferenciadas:

i) las muestras sin dopar CE y GC presentan (ver Figura 7.3) un espectro de impedancia compleja en el que se observan dos arcos asociados, en orden decreciente de frecuencias, al comportamiento del interior de grano y frontera de grano. A frecuencias menores se observa la respuesta de la interfase electrodo-muestra que no será considerada en el presente trabajo. Este comportamiento en el espectro de impedancia es interpretado en base a un circuito equivalente (R_bQ) ($R_{gb}Q$) como el indicado en la Figura 7.1.

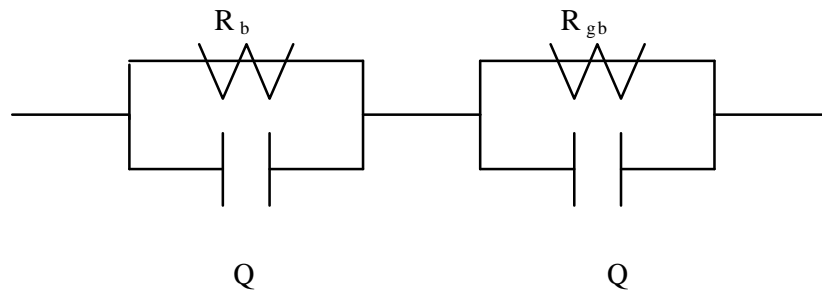


Figura 7.1 Circuito equivalente usado para representar el comportamiento eléctrico de las muestras GC y CE. R_b : resistencia de interior de grano; R_{gb} : resistencia de frontera de grano.

ii) la respuesta eléctrica que presentan el resto de las muestras se refleja en el espectro de impedancia en un único arco asimétrico a altas frecuencias además del arco a bajas frecuencias asociado a la respuesta de la interfase electrodo-muestra que, como se ha comentado anteriormente, no es considerado en el presente trabajo (ver Figura 7.4 y Figura 7.19). Este único arco observado a altas frecuencias puede ser interpretado como el resultado del solapamiento de los arcos relativos a la respuesta de grano y de la frontera de grano¹⁰. El punto de corte de dicho arco en el eje de abscisas del espectro de

impedancia (ver Figura 7.4 y Figura 7.19) nos dará la resistencia total de la muestra. Así, el comportamiento eléctrico se ajusta, en general, a un circuito (RQ) como el representado en la Figura 7.2. El par de elementos $R_{b+gb}Q$ equivale a la respuesta del grano y de la frontera de grano (solapamiento del arco) mientras que la respuesta de la interfase electrodo-muestra no ha sido considerada.

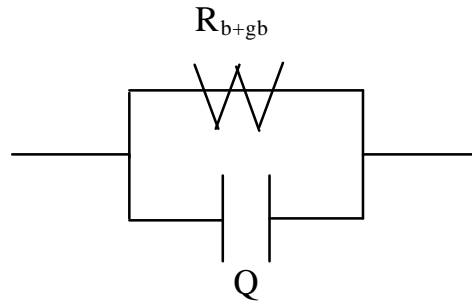


Figura 7.2 Circuito equivalente usado para representar el comportamiento eléctrico de las muestras dopadas. R_{b+gb} = resistencia total (interior de grano más frontera de grano).

De los resultados obtenidos podemos afirmar que la aportación resistiva del borde de grano es predominante frente a la aportación resistiva del interior de grano, siendo esta diferencia más acusada con el aumento de temperatura. Este hecho se observa claramente en las muestras CE y GC en las que se detectan ambas aportaciones resistivas de manera diferenciada (sin solapamiento de arcos en el espectro de impedancia). La segregación de circonato de calcio (CaZrO_3) en la interfase observada en microscopía electrónica y detectada en DRX lento del residuo, así como la existencia de segundas fases cristalinas, circona monoclinica, detectadas por DRX en GC y la gran porosidad abierta de estas muestras explicarían esta mayor aportación resistiva de la frontera de grano.

Las muestras ordenadas de mayor a menor conductividad total siguen la siguiente secuencia: $\text{GCPr} > \text{CEPr} > \text{CE} > \text{GPPr} > \text{CIPr} > \text{GC} > \text{GEPPr}$. En la Figura 7.19 se presentan los espectros de muestras dopadas representativas. Estos resultados indican que las muestras en las que se detecta como fase única la circona cúbica estabilizada (ver Tabla 7.7), a saber, GCPr, CE y CEPr son las muestras con mayor conductividad. La GCPr es, de las tres muestras anteriores, la única muestra en la que no se detecta CaZrO_3 en la interfase (ver 7.1.4.4) y la que presenta una menor resistencia total, es decir, una mayor conductividad.

Por otra parte la presencia de praseodimio mejora siempre la conductividad por mejorar la estabilización: la resistencia total de $\text{CEPr} < \text{CE}$ y la de $\text{GCPr} < \text{GC}$. La diferencia es menor entre las muestras cerámicas y significativa en los coloides. La conductividad tan baja que presenta la muestra GC se explica, como se ha comentado anteriormente, por la presencia de circona monoclinica.

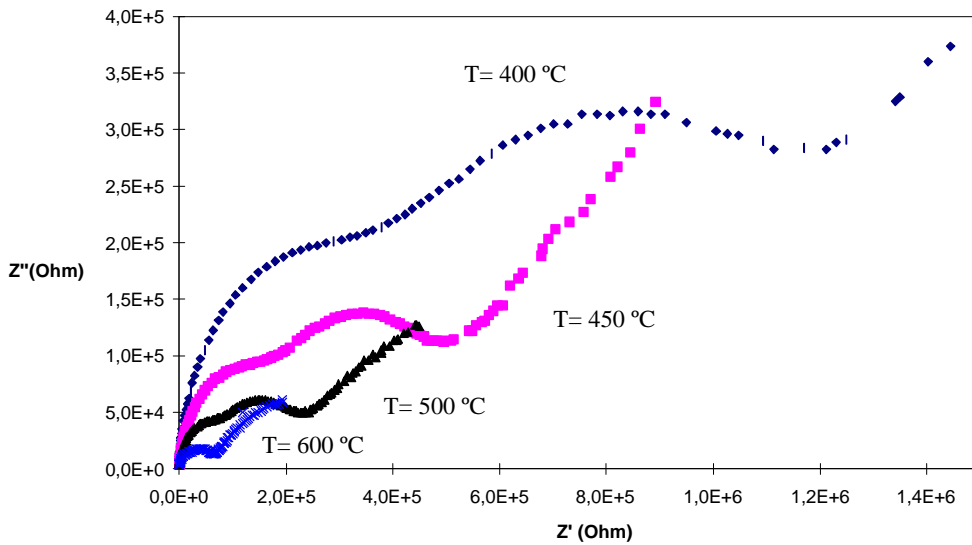


Figura 7.3 Evolución de los arcos en el espectro de impedancia compleja con la temperatura. Datos experimentales de las pastillas sinterizadas a 1.450 °C/24 h correspondientes a la muestra cerámica sin dopar (CE). Z': componente real, Z'': componente imaginaria.

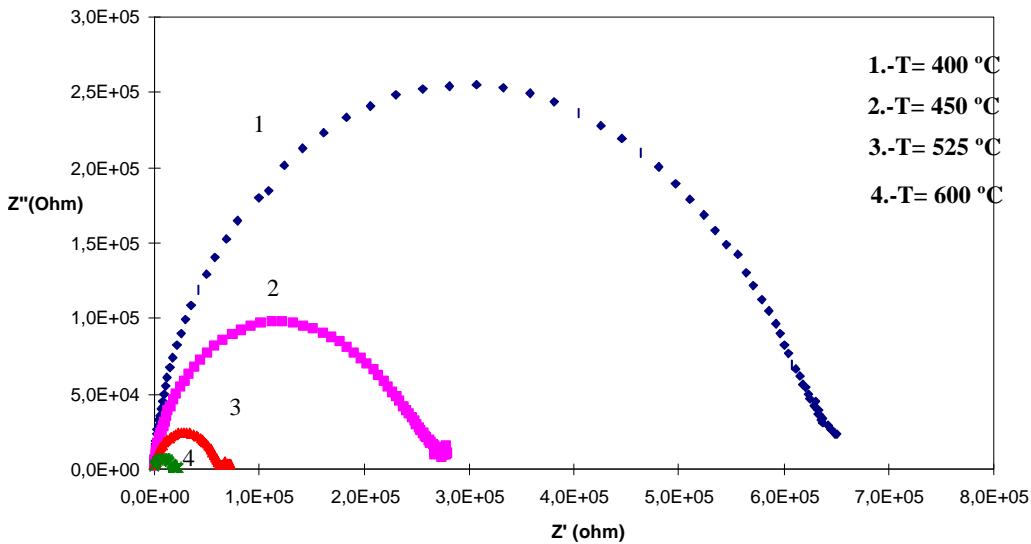


Figura 7.4 Evolución de los arcos en el espectro de impedancia compleja con la temperatura. Datos experimentales de las pastillas sinterizadas a 1.450 °C/24 h correspondientes a la muestra gel coloidal con praseodimio (GCPr). Z': componente real, Z'': componente imaginaria.

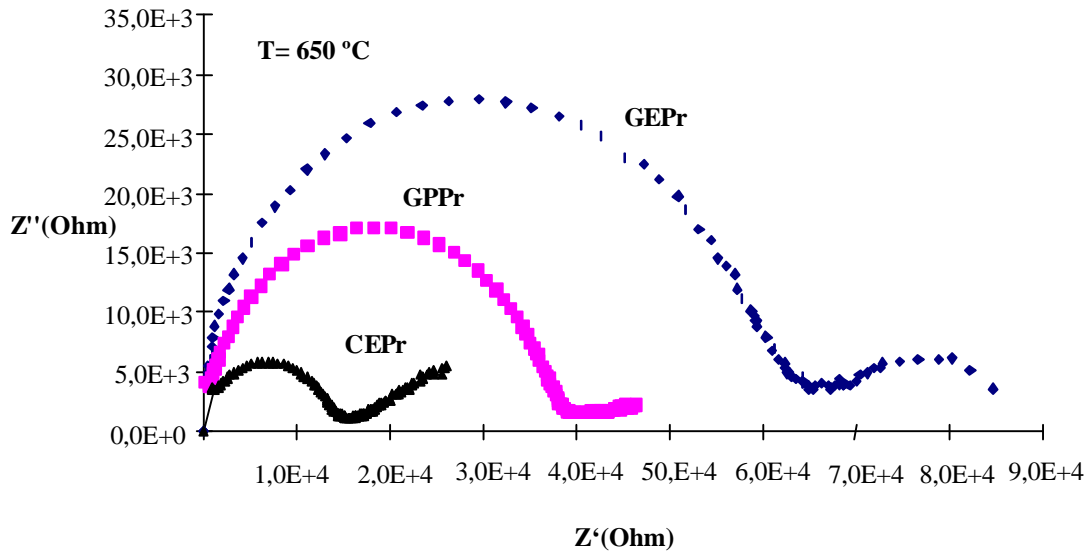


Figura 7.5 Espectro de impedancia compleja de muestras preparadas por diferentes rutas de síntesis (CEPr, GEPr, GPr) a 650 °C. Z': componente real, Z'': componente imaginaria.

Se calcularon a partir de los valores de las resistencias y utilizando la distribución de Boltzmann (ver apartado 3.9) las energías de activación del grano y de la frontera de grano de las diferentes muestras. Los resultados se presentan en la Tabla 7.11 .

Tabla 7.11 Valores de las energías de activación del proceso de conducción en el interior de grano, borde de grano y total.

MUESTRAS	E _b (eV)	E _{gb} (eV)	E _T (eV)
CE	0,93	0,82	0,8
CEPr	--	--	1,11
GC	1,19	1,18	1,07
GPr	--	--	0,96
CIPr	--	--	0,92
GEPr	--	--	1,26
GPr	--	--	0,97

E_b= energía de activación del grano; E_{gb}= energía de activación de la frontera de grano; E_T= energía de activación total.

Las energías de activación calculadas son similares a las encontradas en la bibliografía^{11,12} para circonas estabilizadas con calcio. Podemos observar (ver pendiente de las rectas representadas en la Figura 7.6) como en los geles la energía de activación

es inferior en las muestras dopadas, a excepción del GEPr, mientras que en las muestras cerámicas ocurre lo contrario.

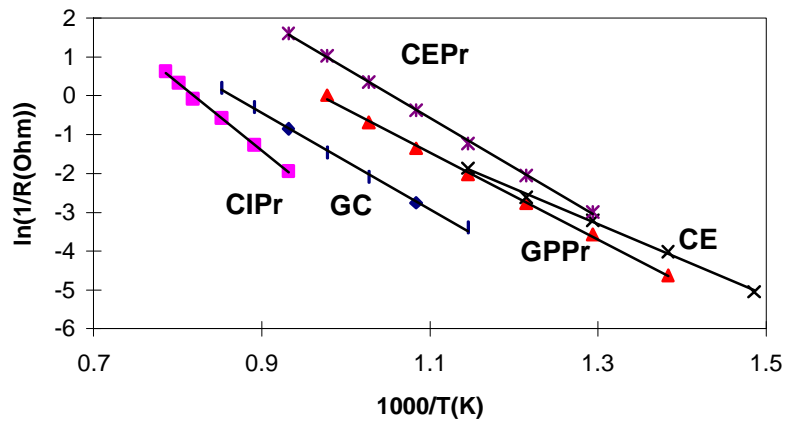


Figura 7.6 Representación de la distribución del Boltzmann para el cálculo de energía de activación.

7.2 TRATAMIENTO DE ESTABILIZACIÓN-SINTERIZACIÓN SIMULTÁNEA.

7.2.1 INTRODUCCIÓN.

En este apartado se presentan los resultados de la sinterización con polvos pretratados a 600-900 °C con el fin de eliminar volátiles (Cl⁻ y orgánicos) a temperaturas relativamente altas y tiempos de retención cortos (2 h).

Los polvos sometidos a sinterización no necesariamente han estabilizado la circonita, por lo que frente al estudio de estabilización seguida de densificación realizado en 7.1, en este apartado la estabilización y sinterización se realizan simultáneamente.

7.2.2 MÉTODOS DE PREPARACIÓN.

Con el propósito de evaluar tanto la influencia del praseodimio en el sistema Ca-ZrO₂ estabilizada como el método de síntesis utilizado, se prepararon muestras por diferentes rutas sol-gel y por el método cerámico. En este estudio, con el objetivo de estudiar la influencia del praseodimio en todas las rutas de síntesis se prepararon, a diferencia del apartado 7.1 dos muestras: una dopada con praseodimio y otra sin dopar (sin praseodimio). Por otra parte se optó por no preparar muestras mediante el gel protegido en gelatina por ser una ruta semejante a la resina de citratos y porque los resultados obtenidos en el apartado anterior no presentaban diferencias significativas respecto del gel polimérico o de la propia resina de citratos. Los precursores utilizados en cada método vienen detallados en la Tabla 7.13 El calcio a diferencia del apartado 7.1 se ha introducido como CaCO₃ en la muestra cerámica y como acetato de calcio en la ruta polimérica.

7.2.2.1 Método tradicional cerámico.

En este método, los óxidos precursores de circonio y en su caso de praseodimio fueron mezclados y homogeneizados con el carbonato de calcio en un molino de ágata tipo planetario, utilizándose acetona como medio dispersante. Seguidamente la acetona de la mezcla se dejó evaporar a temperatura ambiente y el material resultante fue calcinado según tratamiento térmico previsto.

7.2.2.2 Método gel coloidal.

En este método Sol-Gel, los precursores fueron disueltos en 150 mL de agua, manteniéndose la disolución en agitación continua y a una temperatura de 70 °C durante una hora. Posteriormente se neutralizó la disolución por adición, gota a gota, de una disolución de amoníaco concentrado, hasta gelificación del muestra (pH= 5-6). El gel

así obtenido se dejó madurar 7 días al aire libre, después se secó en la estufa a 100 °C durante 2 semanas y finalmente se sometió al tratamiento térmico previamente diseñado.

7.2.2.3 Método de la resina de citratos.

En este método los precursores se disolvieron en 50 mL de agua, calentándose la disolución y manteniéndose aproximadamente a 80 °C durante 1 h. En agitación continua. A esta disolución se le añadió una disolución acuosa de ácido cítrico como agente complejante. Dicha adición produjo la coprecipitación de los precursores (pH=1), igual que ocurrió en el apartado 6.2.2.2, por lo que en este caso se añadió gota a gota amoníaco concentrado hasta su disolución. Dicha disolución se mantuvo en condiciones de agitación continua y a 80 °C durante 3 h. Pasado este tiempo se añadió el etilenglicol y se mantuvieron durante 4 h las condiciones anteriores de agitación y temperatura. Tanto el etilenglicol como anteriormente el ácido cítrico se dosificaron de forma que estuvieran en la relación molar 1:1 con los cationes metálicos. Finalmente la disolución se introdujo en la estufa durante 2 semanas para su secado. Las muestras ya secas fueron carbonizadas sobre una placa calefactora a una temperatura entre 150 °C y 250 °C y posteriormente calcinadas.

7.2.2.4 Método del gel polimérico.

Los precursores utilizados en esta ruta de síntesis se presentan en la Tabla 7.13. A diferencia del gel polimérico preparado en el apartado 6.2.2.4 se utilizó como precursor de calcio el acetato de calcio con el fin de eliminar la presencia de cloruros en esta vía. La reacción se llevó a cabo al igual que en los casos anteriores mediante catálisis ácida (HNO₃ 3M), utilizando una mezcla etanol/agua como disolvente según relaciones molares presentadas en la Tabla 7.12.

Sobre la dosificación adecuada de mezcla etanol/agua se añadió la cantidad necesaria de ácido nítrico, acetilacetona y el precursor de calcio. El hecho de añadir el acetato de calcio al principio se debe a la dificultad de disolución que presenta este precursor de calcio en el medio de reacción, a diferencia de lo que ocurría con cloruro de calcio, que se disolvía al poco tiempo de ser introducido en dicho medio. La acetilacetona fue introducida como agente controlador de hidrólisis, con el fin de evitar, mediante su efecto quelato, la hidrólisis catastrófica del n-propóxido de circonio. El medio resultante se mantuvo a reflujo y a una temperatura de 70 °C durante dos horas. Posteriormente se adicionó el n-propóxido de circonio y se dejó el sistema a reflujo, con agitación continua y a 70 °C, durante 4 días. Pasado este tiempo se dejó evaporar el disolvente (4 semanas) a temperatura ambiente para que se produjese la gelificación. En la muestra dopada con praseodimio el precursor del mismo se añadió antes de precursor de circonio manteniendo las condiciones de agitación, reflujo y temperatura durante 4 h antes de la adición del n-propóxido de circonio. Los geles así obtenidos fueron posteriormente calcinados según el tratamiento térmico previsto.

En la Tabla 7.12 se indican las relaciones molares empleadas:

Tabla 7.12 Relaciones molares entre las diferentes especies.

Zr(OPr) ₄ :H ⁺	1:0,18
Zr(OPr) ₄ :H ₂ O	1:3
Zr(OPr) ₄ :EtOH	1:26
Zr(OPr) ₄ :acac	1:1

Zr(OPr)₄= n-propóxido de circonio
 acac= cetilacetona; EtOH= etanol.

Tabla 7.13 Precursores utilizados.

Método	Precursores
CE	ZrO ₂ (Baddeleyita), CaCO ₃ (PANREAC)
GC	ZrOCl ₂ .8H ₂ O(Merck), Ca(CH ₃ COO) ₂ .H ₂ O (PANREAC) NH ₃ *
CI	ZrOCl ₂ .8H ₂ O(Merck), Ca(CH ₃ COO) ₂ .H ₂ O (PANREAC)**
GP	C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Zr(Fluka)***, Ca(CH ₃ COO) ₂ .H ₂ O(PANREAC)
CEPr	ZrO ₂ (Baddeleyita), CaCO ₃ (PANREAC), Pr ₆ O ₁₁ (Rhone Poulenc)
GCPPr	ZrOCl ₂ .8H ₂ O(Merck), Ca(CH ₃ COO) ₂ .H ₂ O (PANREAC), Pr(CH ₃ COO) ₃ .3H ₂ O (Johnson Matthey), NH ₃ *
CIPr	ZrOCl ₂ .8H ₂ O(Merck), Ca(CH ₃ COO) ₂ .H ₂ O (PANREAC), Pr(CH ₃ COO) ₃ .3H ₂ O (Johnson Matthey)**
GPPr	C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Zr(Fluka)***, Ca(CH ₃ COO) ₂ .H ₂ O (PANREAC), Pr(CH ₃ COO) ₃ .3H ₂ O (Johnson Matthey).

*Agente de precipitación. ** Ácido cítrico de PANREAC. El etanol absoluto y la acetilacetona de calidad para análisis fueron suministrados por PANREAC. ***Riqueza del 22,3 en ZrO₂.

Referencias de las muestras según la ruta de síntesis por la que se han preparado: CE= muestra preparada por la ruta cerámica; GC= muestra preparada por la vía gel coloidal; CI= muestra preparada por el método resina de citratos; GP= muestra preparada por el método gel polimérico; CEPr= muestra con praseodimio preparada por la ruta cerámica; GCPPr= muestra con praseodimio preparada por la vía gel coloidal; CIPr= muestra con praseodimio preparada por el método resina de citratos; GPPr= muestra con praseodimio preparada por el método gel polimérico.

7.2.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS CRUDAS.

7.2.3.1 *Análisis térmico diferencial (ATD) y Termogravimétrico (TG).*

Las muestras crudas se sometieron a un tratamiento térmico previo (ATD-TG) a la calcinación. Los resultados del análisis térmico diferencial (ATD) y del termogravimétrico (TG) nos aportarán información sobre la mayor o menor homogeneidad que presentan los polvos de partida, así como de la temperatura de cristalización de la circona que nos permitirá, en una primera aproximación, indicar la mayor o menor reactividad de las diferentes muestras y diseñar el tratamiento térmico adecuado. En la Tabla 7.14 se presentan los resultados de la DRX del material sometido al ATD-TG.

Las curvas ATD-DTG de las muestras cerámicas son prácticamente similares. El pico endotérmico a 290 °C asociado a una ligera pérdida de peso observado sólo en la CEPr (ver Figura 7.21) puede asociarse al precursor de praseodimio (Pr₆O₁₁). El pico endotérmico de mayor intensidad a 750 °C y relacionada con prácticamente toda la pérdida de peso (8%) se asocia a la descomposición del CaCO₃. La menor pérdida de peso respecto de la muestra cerámica del apartado 7.1 se explica por el cambio del precursor de calcio. En la muestra dopada (CEPr) se detecta en la DRX del residuo circonato de calcio (ver Tabla 7.14), junto con circona monoclinica y Pr₆O₁₁ residual.

En las muestras obtenidas por la vía gel coloidal (GC/GCPr) tal y como se comentó en el apartado 7.1.2.1 se observan (ver Figura 7.2) los picos endotérmicos característicos de la eliminación del disolvente, descomposición del grupo amonio y eliminación de cloruros, así como los picos exotérmicos entre 400-420 °C asociados a la descomposición del grupo acetato. El pico exotérmico ancho, de intensidad débil, a 500 °C en GC y a 455 °C en GCPr que no lleva asociada ninguna pérdida de peso se asocia a la cristalización de la circona cubica cuya fase es detectada por DRX realizado sobre el residuo del ATD (ver Tabla 7.14). En la muestra con praseodimio GCPr se observa un pico exotérmico poco definido en torno a 680 °C no asociado a ninguna pérdida de peso en el TG. Posiblemente se trate de la cristalización de CaZrO₃ no detectado por DRX.

En las curvas ATD de las muestras preparadas por la vía citratos se observan (ver Figura 7.2), los picos asociados a la pérdida de agua y cloruros a 120 y 280 °C respectivamente. Entre 300-425 °C aparece un pico ancho de intensidad media asociado a una fuerte pérdida de peso que estaría relacionado con la combustión de orgánicos. La temperatura de cristalización de la circona tetragonal es 510 °C en la muestra sin dopar (CI) y 545 °C en la muestra dopada (CIPr). El pico exotérmico no relacionado con pérdida de peso alguna en el TG y la detección de dicha fase cristalina en el DRX del material sometido al ATD-TG así parecen indicarlo. En las curvas ATD de la Figura 7.2 se observa, además de la diferente temperatura de cristalización de la circona, una clara diferencia en cuanto a la anchura del pico asociado a dicha cristalización. La mayor anchura del pico asociado a la muestra CI es indicativo de la menor homogeneidad de esta muestra respecto de la dopada (CIPr).

En la Figura 7.2 también se presentan los ATD de las muestras preparadas por la ruta gel polimérico. Los picos endotérmicos a 100 °C y 200 °C relacionados con una pérdida del peso de aproximadamente el 20% se corresponden con la eliminación del

etanol utilizado como disolvente. Los picos exotérmicos entre 300-410 °C asociados a pérdidas de peso del orden del 26% son debidas a la combustión de orgánicos (acetilacetatos, acetatos...). A 370 °C destaca un pico muy intenso asociado a la eliminación del n-propóxido de circonio. El análisis del residuo del TG mediante DRX indica (ver Tabla 7.14) la existencia de dos fases cristalinas, a saber, circona cúbica y circonato de calcio. El pico exotérmico alrededor de 470 °C en la muestra GP y a 440 °C en GPPr podría relacionarse con la cristalización de la circona tetragonal. Por otra parte, el pico ancho, poco definido, en torno a 670 °C en GPPr y a 690 °C en GP correspondería a la cristalización del circonato de calcio.

Los resultados obtenidos ponen de manifiesto algunas consideraciones de interés.

La temperatura de cristalización de la circona tetragonal varía según la ruta de síntesis entre 440 °C para la GPPr y 545 °C para la CIPr. Estos resultados concuerdan con los datos de la bibliografía² relacionados con la cristalización de dicha fase a partir de estados amorfos. Para muestras con la misma composición, la ruta en la que se detecta la cristalización de la circona cúbica a menor temperatura (ruta más reactiva) es la polimérica, seguida de la resina de citratos, y los coloides.

Las muestras coloidales y las preparadas mediante la resina de citratos estabilizan como fase única la circona cúbica. En el resto (cerámicas y muestras poliméricas) se detecta además circonato de calcio.

La existencia de un único pico asociado a la cristalización de la circona tetragonal nos indica que las muestras eran homogéneas. En caso de existir diferentes dominios composicionales (distribución heterogénea de los elementos en la muestra) se hubieran obtenido varios picos exotérmicos en función de la proporción de calcio en cada una de estos dominios¹³. Las muestras que presentan un pico más agudo y en consecuencia una mayor homogeneidad son las poliméricas, seguida por la resina de citratos (CIPr>CI). Por último, en los geles coloidales se detecta un pico muy ancho y poco definido indicativo de una menor homogeneidad.

La presencia de praseodimio disminuye la temperatura de cristalización en los coloides y el gel polimérico, mientras en la resina de citratos este efecto es más discutible debido a la anchura que presenta el pico asociado a dicha cristalización en CI.

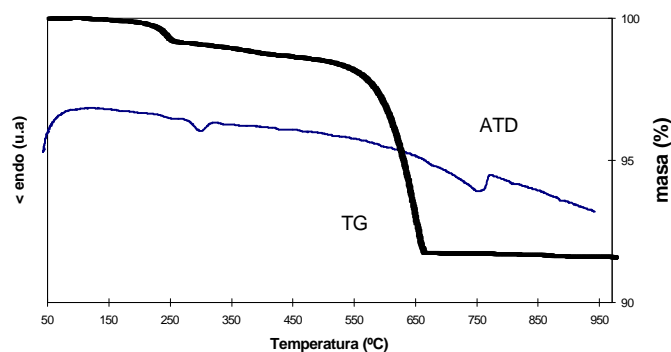


Figura 7.1 Curvas ATD/TG de la muestra CEPr (cerámica dopada con praseodimio).

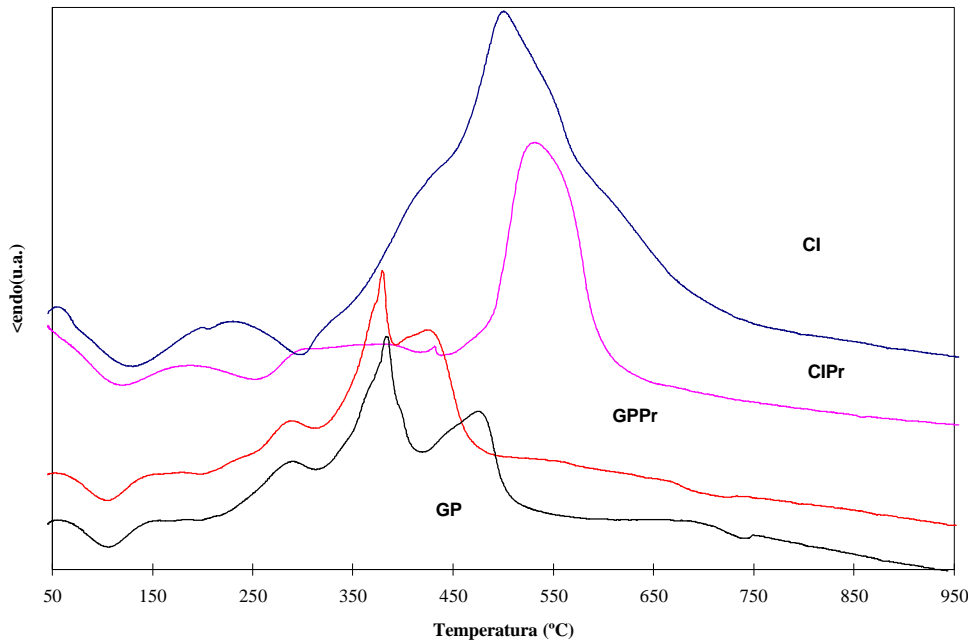


Figura 7.2 Curvas ATD de las muestras preparadas por la vía resina de citratos (CI, CIPr) y por la ruta polimérico (GP, GPPr).

7.2.4 TRATAMIENTO TÉRMICO Y SINTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS.

A diferencia del apartado 7.1 en el que las muestras fueron previamente reaccionadas y posteriormente densificadas, en el presente estudio el material densificado todavía no ha reaccionado por lo que el proceso de reacción y sinterización se realizan simultáneamente. El material previamente a la densificación es sometido a un tratamiento térmico de eliminación de cloruros y orgánicos que puedan influir negativamente en el proceso de reacción-sinterización. De los resultados obtenidos en el ATD-TG de las muestras crudas se obtuvo la información necesaria para diseñar la estrategia a seguir en dicho tratamiento térmico previo.

Se realizó una primera calcinación a 500 °C/12 h con el fin de eliminar restos orgánicos existentes en las muestras como consecuencia del procesado y que pudieran afectar a la posterior sinterización. Teniendo en cuenta los resultados del ATD-TG, donde se observaban ligeras pérdidas de peso por encima de los 500 °C y se asociaba la cristalización de la circona en torno a 500 °C se decidió realizar una calcinación a 900 °C/12 h previamente a la sinterización. Además el carácter higroscópico de las muestras calcinadas a 500 °C/12 h hacía inviable la preparación de las pastillas para su sinterización. Los polvos resultantes fueron tamizados a 40 µm y prensados uniaxialmente a 250 Kg/cm². Las pastillas así conformadas fueron sinterizadas a la temperatura correspondiente al campo de formación de la disolución sólida cúbica, en nuestro caso 1.500 °C durante 2 horas. A partir de los resultados obtenidos por DRX de dichas pastillas y con el fin de conseguir estabilizar la circona cúbica en todas las muestras, las pastillas anteriores fueron tratadas a 1.600 °C/2 h.

7.2.5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

7.2.5.1 Difracción de Rayos X.

7.2.5.1.1 DETERMINACIÓN DE FASES CRISTALINAS.

Los resultados obtenidos en la DRX tanto de los polvos como de las pastillas sinterizadas, así como el color que presentaban las muestras se detallan en la Tabla 7.14.

La evolución de fases cristalinas en los polvos cerámicos es diferente a la observada en los geles. En las primeras, hasta 500 °C se detectan los picos típicos de los precursores de circonio, calcio y en su caso de praseodimio. A 900 °C, tal y como ya se había detectado en el ATD/TG, el carbonato de calcio se descompone formándose circonato de calcio, que es la fase detectada por DRX además de la circona monoclinica.

En los geles, los polvos crudos presentan un carácter o bien amorfo, como es el caso del gel polimérico, o bien se detectan los picos de cloruro amónico consecuencia del procesado como ocurre en la resina de citratos y en el gel coloidal. Al igual que en 7.1 a partir de un estado amorfo se estabiliza por confinamiento en la matriz la circona tetragonal con un tamaño de partícula menor de 30 nm. Así, a 500 °C se observan (ver Figura 7.1) picos anchos y de poca intensidad asociados a la circona tetragonal. En los polvos calcinados a 900 °C se detectan como fases cristalinas la circona tetragonal y el circonato de calcio, no habiendo diferencias entre las muestras dopadas y sin dopar. La presencia de circonato de calcio en todas las muestras a esta temperatura, a diferencia de lo que ocurría en el apartado 7.1, puede entenderse en función del cambio del precursor de calcio.

A la temperatura de 900 °C, previa a la sinterización de los polvos, los picos anchos de intensidad media detectados en DRX nos indican que el sistema no ha reaccionado totalmente y que está todavía evolucionando. En estas condiciones se dará simultáneamente el proceso de reacción, con la transición tetragonal→cúbica estabilizada por formación de una disolución sólida y con un tamaño de cristalito mayor de 30 nm, y desificación.

Las pastillas sinterizadas a 1.500 °C/2 h presentan una clara diferencia entre las muestras sin praseodimio y las muestras con praseodimio (ver Figura 7.2). En las primeras se detecta como fase única la circona cúbica, en las segundas además de la circona estabilizada se detecta el circonato de calcio, a excepción del gel coloidal (GCP_r), que al igual que las muestras sin dopar presenta como fase única la circona estabilizada. En la muestra cerámica con praseodimio (CEPr) se observan también picos asociados a la circona monoclinica que era el precursor de circonio en esta vía.

Las pastillas sinterizadas a 1.600 °C/2 h presentan todas como fase única la circona cúbica estabilizada (ver Tabla 7.14). El tratamiento térmico continuado a 1.600 °C/2 h produce la descomposición del circonato de calcio en los geles dopados y además favorece la evolución de la muestra cerámica hacia la circona cúbica como fase única,

no detectándose la fase monoclinica que quedaba como resto del precursor sin reaccionar.

La presencia de praseodimio retrasa la estabilización de la circona como fase única hasta los 1.600 °C en todas las vías excepto en el coloide, ruta en la que a 1.500 °C ya se detecta, tanto en la muestra dopada como en la no dopada (ver Figura 7.2), la circona completamente estabilizada. La influencia es más acusada en las muestras cerámicas ya que además del efecto anterior sobre la estabilización de la circona el sistema evoluciona más lentamente, detectándose a 1.500 °C/2 h circona monoclinica.

Este efecto del praseodimio era el contrario al observado a temperaturas menores y tiempos de retención mayores (apartado 7.2), ya que en estas condiciones la presencia de praseodimio favorece, en los geles (Tabla 7.3), la estabilización de la circona como fase única.

En la muestra CEPr a diferencia de lo observado en el apartado 7.1 no se detecta el pirocloro de praseodimio (Pr₂Zr₂O₇) lo cual se explica por la diferente historia térmica de la muestra: el pirocloro se detectaba a 1.100 °C/ 12 h (Tabla 7.3) y en el tratamiento del presente estudio la temperatura máxima de calcinación del polvo presinterizado ha sido 900 °C.

Atendiendo a las diferentes rutas de síntesis el gel coloidal parece ser el más reactivo en cuanto a evolución del sistema hacia la estabilización de la circona como fase única aunque a 1600 °C/2 h no se aprecian diferencias significativas entre las diferentes rutas.

Tabla 7.14 Difracción de RX.

Muestra	POLVOS PRESINTERIZADOS			SINTERIZADO		Residuo ATD-TG
	CRUDO	500°C/12h	900°C/12h	1.500°C/2h	1600°C/2h	
CE	M(mf)Ca(d) b	M(mf)Ca(d) b	M(mf)Z(d) b	C(mf) b	C(mf) b	-- b
GC	N(f) b	T(d) b	T(m),Z(d) b	C(mf) b	C(mf) b	C(m) b
CI	N(d) b	T(d) b	T(m),Z(md) b	C(mf) b	C(mf) b	C(mf) b
GP	A b	T(d) b	T(m),Z(md) b	C(mf) b	C(mf) b	C(f),Z(md) b
CEPr	M(mf),Ca(d) Pr(md) g	M(mf)Ca(md) Pr(md) g	M(mf),Z(md))Pr(md) g	C(mf),Z(d) M(md) a	C(mf) a	M(mf),Z(m) Pr(md) a
GCPr	N(f) v	T(md) a	T(d),Z(md) a	C(mf) a	C(mf) a	C(mf) a
CIPr	N(f) v	T(d) a	T(m),Z(d) a	C(mf),Z(md) a	C(mf) a	C(m) a
GPPr	A v	T(md) n	T(d),Z(d) a	C(mf),Z(d) a	C(mf) a	C(f),Z(d) a

Fases cristalinas: C (ZrO₂ cúbica), M (ZrO₂ monoclinica), Z (CaZrO₃), Pr (Pr₆O₁₁), N (NH₄Cl) Ca (CaCO₃)

Color: v (verde), n (negro), g (gris), a (amarillo), b (blanco).

Intensidad de los picos: md (muy débil), d (débil), m (medio), f (fuerte), mf (muy fuerte).

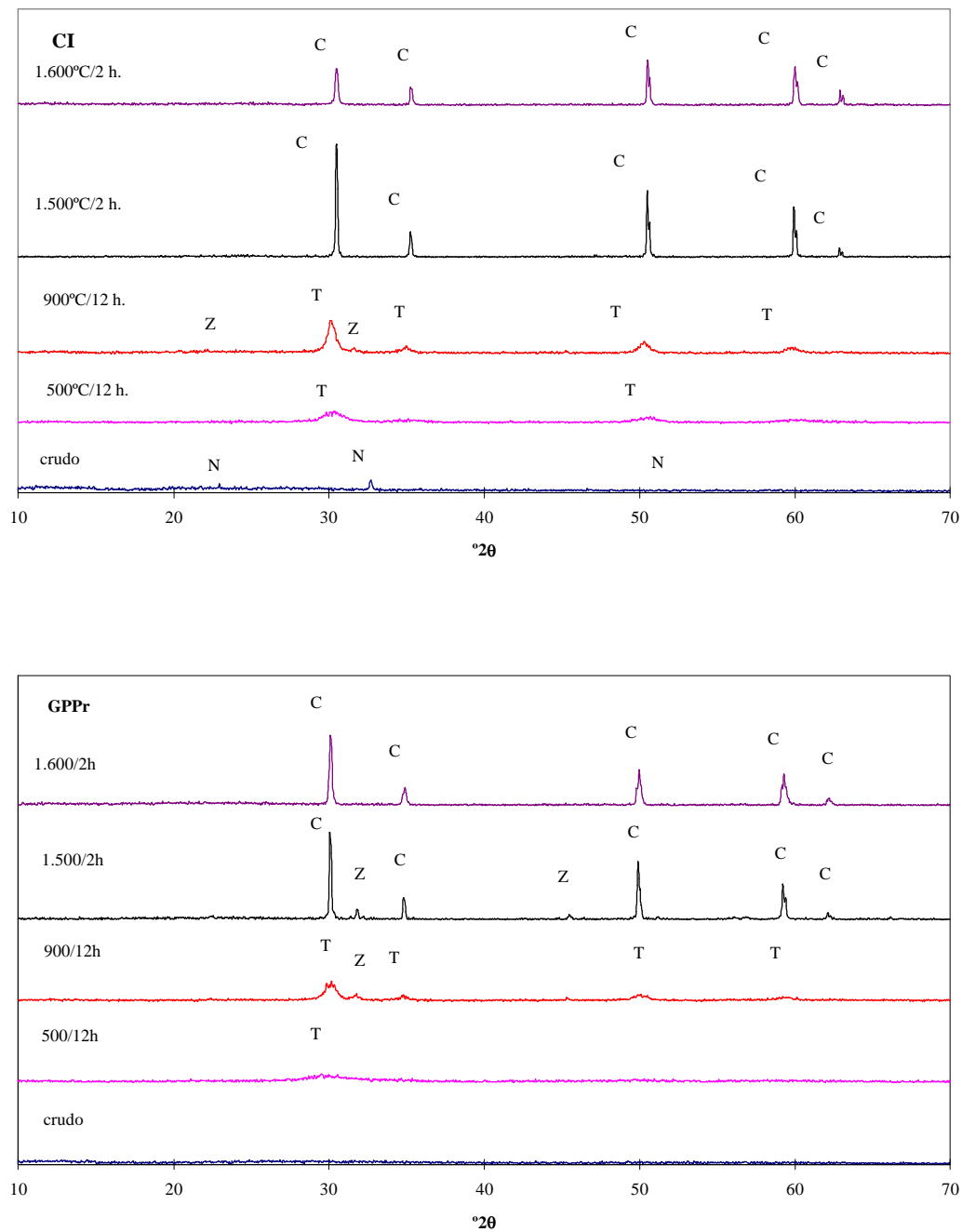


Figura 7.1 Evolución de las fases cristalinas en la resina de citratos sin praseodimio (CI) y en el gel polimérico con praseodimio (GPr).

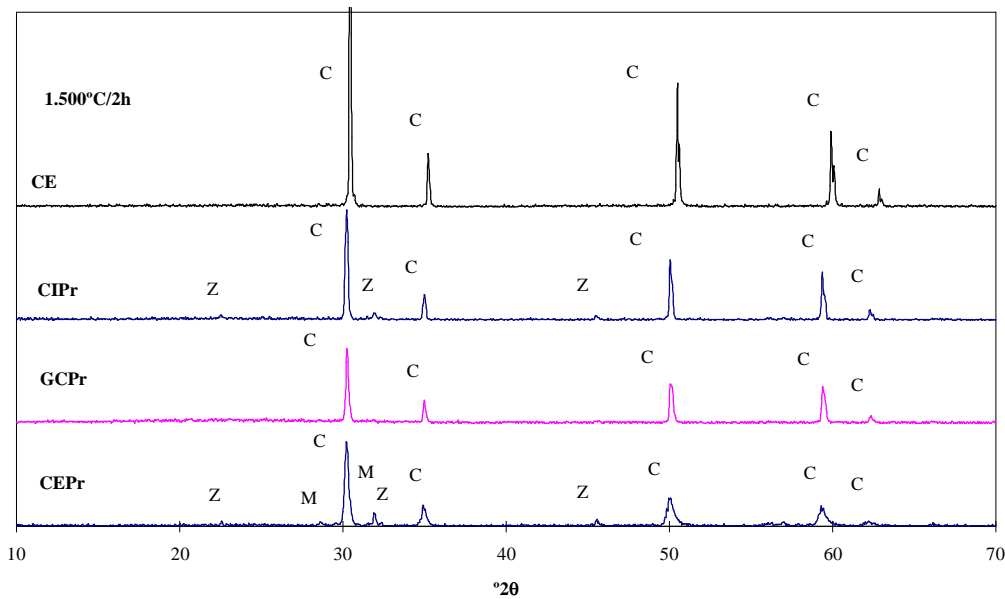


Figura 7.2 Difractogramas de muestras representativas sinterizadas a 1.500°C/2 h: CE, CIPr, GCPr, CEPr.

7.2.5.1.2 MEDIDA DE PARÁMETROS RETICULARES.

Con el objetivo de comprobar la medida en que el tratamiento térmico influía en la entrada del praseodimio en la red de la circona cúbica estabilizada, se realizaron las medidas de parámetros reticulares en las pastillas sinterizadas a 1.600 °C/2 h. En la Tabla 7.15 se dan los resultados obtenidos así como los parámetros reticulares y el volumen de la celda unidad de la circona cúbica de referencia, según la ficha ASTM (27-997).

Los valores obtenidos presentan una clara diferencia entre las muestras dopadas con praseodimio y las no dopadas. Las muestras con praseodimio presentan un volumen de aproximadamente 4 Å³ mayor que el resto de muestras. Estos resultados concuerdan con los obtenidos en el tratamiento de estabilización-sinterización sucesiva (apartado 7.1.4.1.4). Únicamente las muestras GC y CEPr presentan una variación significativa, con unos parámetros reticulares menores en 7.1. La presencia de circona monoclinica detectada por DRX (ver Tabla 7.3) en GC en 7.1 explica dicha variación en el gel coloidal sin dopar; mientras que la segregación de praseodimio en la interfase en la muestra CEPr (ver Figura 7.14) indicaba que no había entrado todo en disolución sólida en la red de la circona estabilizada con calcio, con la consiguiente disminución de los parámetros reticulares.

Los resultados obtenidos ponen de manifiesto lo siguiente:

a) El praseodimio entra, al igual que ocurría en el tratamiento de estabilización-sinterización sucesiva, en la red de la circonita estabilizada con calcio formando una disolución sólida.

b) El tratamiento de estabilización-sinterización simultánea favorece la entrada de calcio y praseodimio en la red de la circonita, sobre todo en la ruta cerámica, lo cual produce un aumento de los parámetros reticulares respecto del tratamiento de estabilización-sinterización sucesiva.

Tabla 7.15 Parámetros reticulares.

Muestra	a=b=c(Å)	V(Å³)
ASTM 27-997 cúbica ZrO ₂	5,09	131,9
CE	5,136(1)	135,48(8)
GC	5,137(1)	135,56(7)
CI	5,134(1)	135,32(8)
GP	5,136(1)	135,50(8)
CEPr	5,182(1)	139,15(2)
GCPr	5,187(1)	139,55(5)
CIPr	5,188(1)	139,64(8)
GPPr	5,189(1)	139,72(8)

7.2.5.2 Medidas de densidad.

Las medidas de densidad se realizaron en las pastillas sinterizadas a 1.600 °C/2 h, en las mismas condiciones que en el apartado 7.1.4.2.

Las densificaciones obtenidas (ver Tabla 7.16) son, excepto en la resina de citratos inferiores al 90%, lo cual indica que no se ha superado la etapa inicial del proceso de sinterización (ver introducción apartado 1.3). La sinterización de polvos reccionados se desarrolla mucho mejor que en estos polvos no estabilizados con circonita cúbica por cristalizar. Al igual que ocurría en 7.1 podemos distinguir tres niveles de densificación: un primer nivel con las muestras citrato, que son las que mejor densifican, en torno al 92%, indicativo de la segunda etapa del proceso de sinterización, y dos niveles de etapa inicial del proceso de sinterización con densificaciones en torno al 88% en coloides y geles poliméricos y del 80% en las muestras cerámicas.

A partir de la Tabla 7.16 podemos observar como los geles presentan unos valores de densificación mayores que la ruta cerámica. El tratamiento térmico más directo con temperaturas mayores y menores tiempos de retención favorecen una mayor densificación de los geles frente a las rutas cerámicas cinéticamente más lentas.

La presencia de praseodimio en los geles se asocia con una mayor densificación respecto de las correspondientes muestras no dopadas. En las muestras cerámicas ocurre lo contrario, la cerámica sin praseodimio densifica mejor que la dopada. La muestra CEPr se ve afectada por el cambio de precursor respecto de 7.1, obteniéndose una densificación mucho menor, en torno al 80%, frente al 96% (ver Tabla 7.8) obtenido en el estudio anterior.

Tabla 7.16 Medidas de densidad (g/cm³) y densificación.

MUESTRA	ρ Teórica	ρ_m Experimental	d (%)
CE	5,38	4,50	84
GC	5,38	4,67	87
CI	5,39	4,96	92
GP	5,39	4,68	87
CEPr	5.45	4,36	80
GCPPr	5,42	4,85	89
CIPr	5,42	5,11	94
GPPr	5,42	4,89	90

ρ: densidad, ρ_m: densidad obtenida como media de 4 valores, d (%): densificación en porcentaje.

7.2.5.3 Microscopía electrónica (MEB-AXDE).

Se utilizó la microscopía electrónica para caracterizar los polvos presinterizados, tanto de los crudos como de los obtenidos después de la calcinación a 900 °C/12 h, con el propósito de estudiar la evolución microestructural de las muestras que pueda explicar la diferente sinterizabilidad. En la Figura 7.1 y Figura 7.2 se presenta micrografías de muestras representativas.

Respecto a las muestras crudas, las rutas cerámicas presentan en general un tamaño de aglomerado menor que los geles. Estos aglomerados son, evidentemente, de los diferentes precursores, por lo que existe una heterogeneidad química en cuanto a la distribución de los elementos en dichos polvos cerámicos. Por otra parte, los geles crudos presentan unos agregados de mayor tamaño y con una distribución homogénea de los diferentes elementos. Esto concuerda con la idea general expuesta en la introducción (apartado 1.4.3) respecto a la alta homogeneidad de partida de la mezcla de los precursores en estas vías.

Los polvos de los geles calcinados a 900 °C/12 h presentan un tamaño de agregado mucho menor del observado en las muestras crudas, a diferencia de lo que ocurre en las rutas cerámicas donde el tamaño de aglomerado apenas varía (ver Figura 7.1 y Figura 7.2). Esta diferencia es lógica si tenemos en cuenta que los geles, una vez calcinados, reaccionan y pierden agua y cloruros que habían quedado retenidos

consecuencia del procesado; en cambio, las muestras cerámicas cinéticamente más lentas todavía presentan restos de los precursores no reaccionados (distribución heterogénea de los componentes a diferencia de lo que ocurre en los geles): circonita monoclinica y óxido de praseodimio en la CEPr detectadas por DRX según se indicó en la Tabla 7.14.

En la Figura 7.1 se observa como las muestras cerámicas presentan una distribución heterogénea del tamaño de aglomerado con un tamaño medio de 3 μm . Los aglomerados, poco compactos y de aspecto poroso están formados por partículas de circonita monoclinica cuyo tamaño varía entre 1-0,5 μm . En los geles se observa (ver Figura 7.2) una distribución de tamaño de agregado medio ligeramente superior a las cerámicas (>3 μm) y formados por partículas nanométricas de tamaño indiscernible (aspecto monolítico).

La presencia de agregados en todas las muestras dificulta una buena sinterización y explica las densificaciones relativamente bajas obtenidas. Las diferencias detectadas en los polvos presinterizados explican la diferente sinterizabilidad (densificación) de las muestras cerámicas respecto de los geles. El aspecto poroso de los agregados, la gran distribución de tamaños de dichos agregados y la heterogeneidad química de los polvos cerámicos presinterizados (desagregación de los precursores) provocan una pobre densificación de estos polvos. Los geles con una tipología de agregado totalmente diferente, monolítico con tamaño de partícula mucho menor (indiscernible) sinterizan mejor.

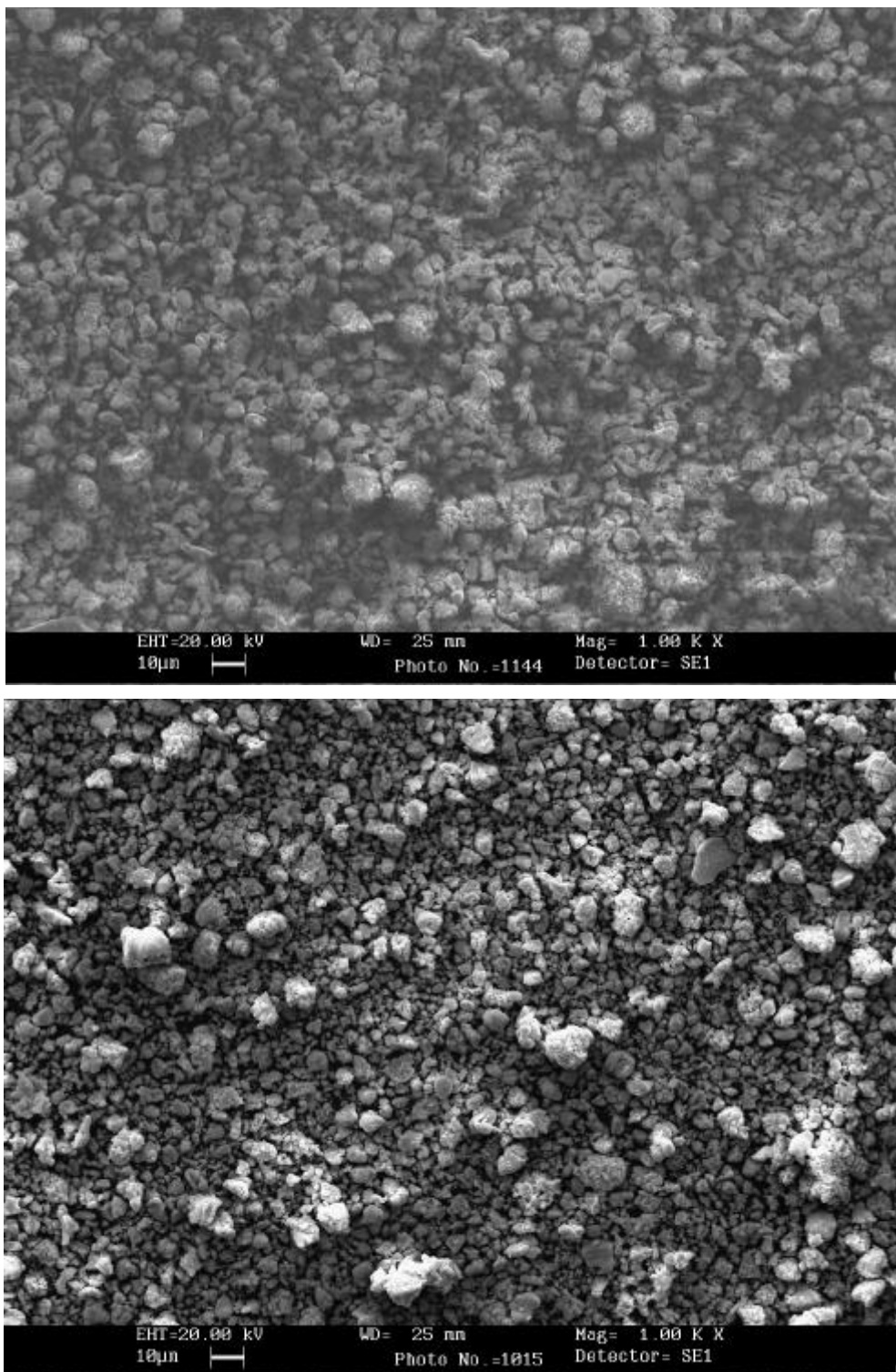


Figura 7.1 Micrografías de los polvos presinterizados de la muestra cerámica sin praseodimio (CE). Arriba: polvos crudos. Abajo: polvos calcinados a 900 °C/12 h.

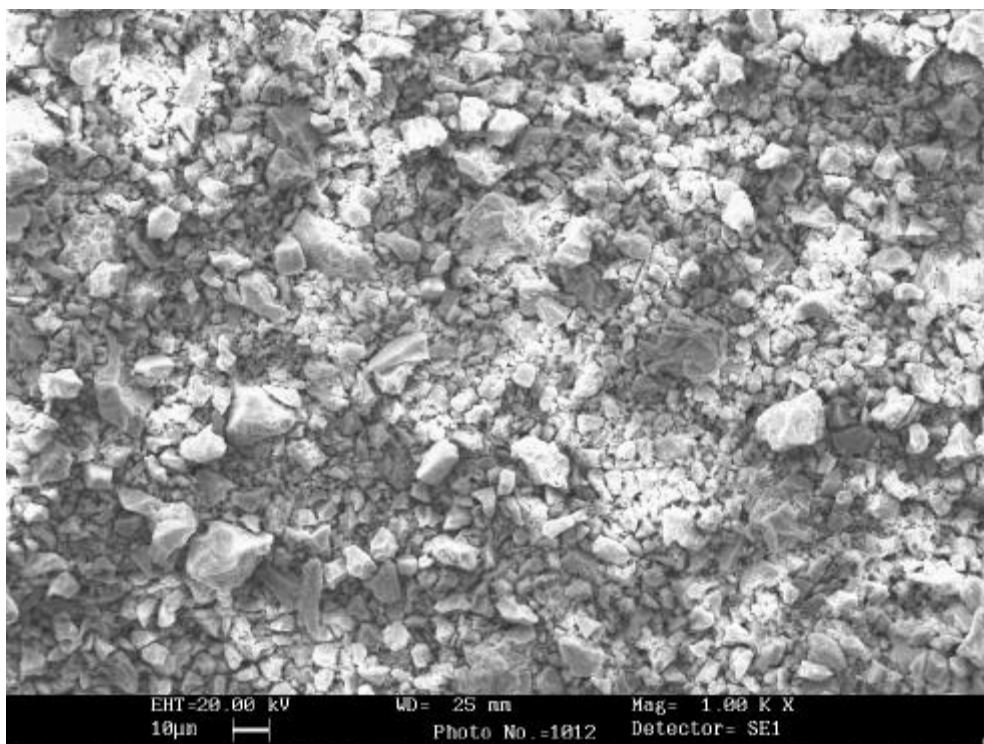
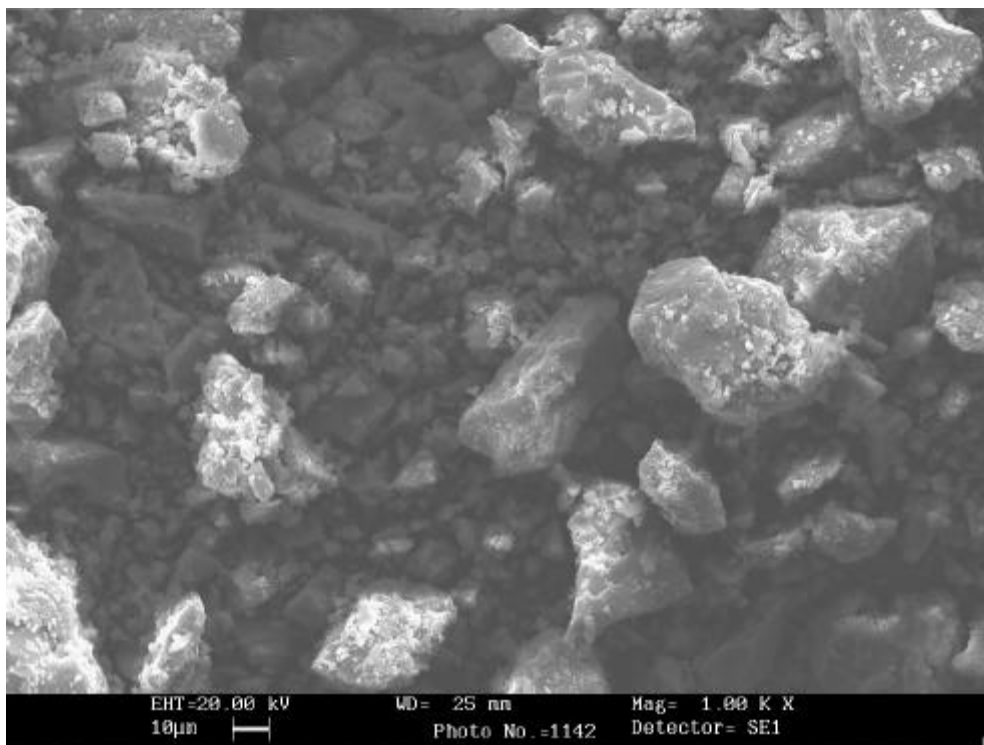


Figura 7.2 Micrografías de los polvos presinterizados de la resina de citratos sin praseodimio (CI). Arriba: polvos crudos. Abajo: polvos calcinados a 900 °C/12 h.

Respecto al análisis microestructural de las pastillas sinterizadas a 1.600 °C/2 h y pulidas en la matriz epoxi, en la Figura 7.3 se presentan micrográficas de muestras representativas. También se realizaron microanálisis por AXDE, cuyos resultados se detallan en la Tabla 7.17 y mapas de contenido (Figura 7.5) que nos permiten analizar la mayor o menor homogeneidad química de las muestras.

Las muestras presentan microestructuras diferentes, si bien la diferencia más acusada la observamos entre la muestras cerámicas y los geles. Las muestras cerámicas presentan una gran porosidad abierta sin definirse claramente la frontera de grano y un grado de interconexión medio. El tamaño de partícula es superior a las 2 μm tal y como se observa en la Figura 7.4.

Los geles en general presentan una microestructura con menor porosidad, más cerrada y en la que no se distingue claramente la frontera de grano. El tamaño medio de grano está en torno a las 2 μm. Las rutas gel coloidal y gel polimérico presentan una microestructura más parecida mientras la resina de citratos presenta una mayor diferencia (ver Figura 7.3). Así, las muestras preparadas mediante esta vía de síntesis (sobre todo la no dopada con praseodimio CI), presenta una menor porosidad, más cerrada que las otras muestras, con fronteras de grano bien definidas (aspecto de grandes placas) y un tamaño de grano superior al resto (7 μm de tamaño medio y 20 μm los más grandes).

La resina de citratos (CI y CIPr) con una microestructura más compacta presenta mejores densificaciones, en cambio las muestras cerámicas (CE y CEPr) con gran porosidad abierta son las peor densificadas.

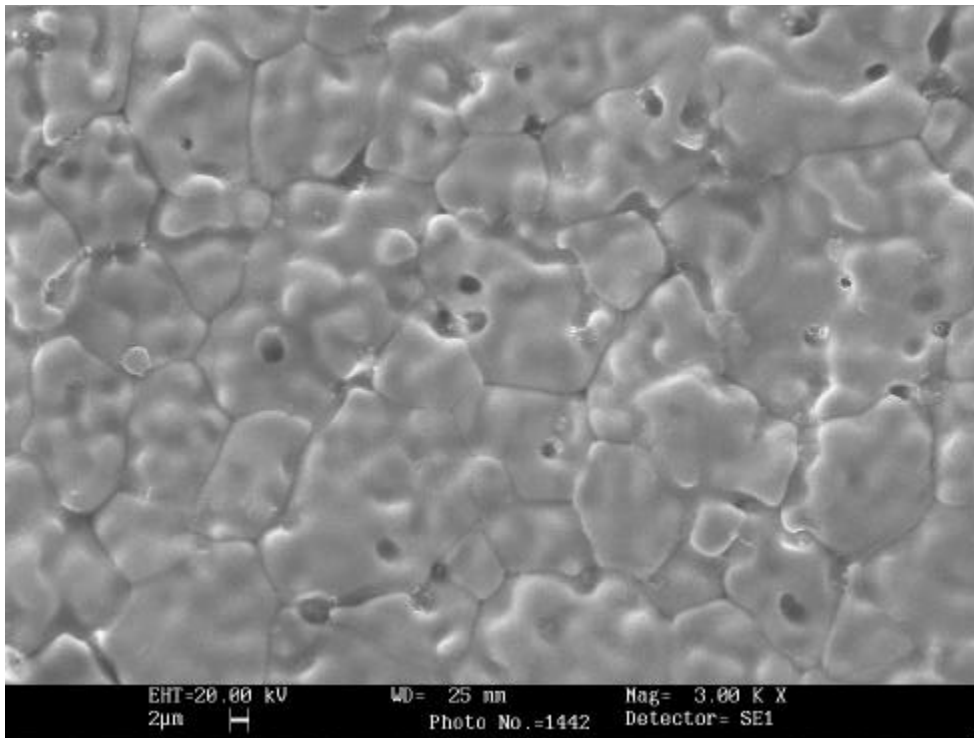


Figura 7.3 Micrografía MEB de la pastilla sinterizada a 1.600 °C/2 h CI (resina de citratos sin praseodimio) en matriz epoxi.

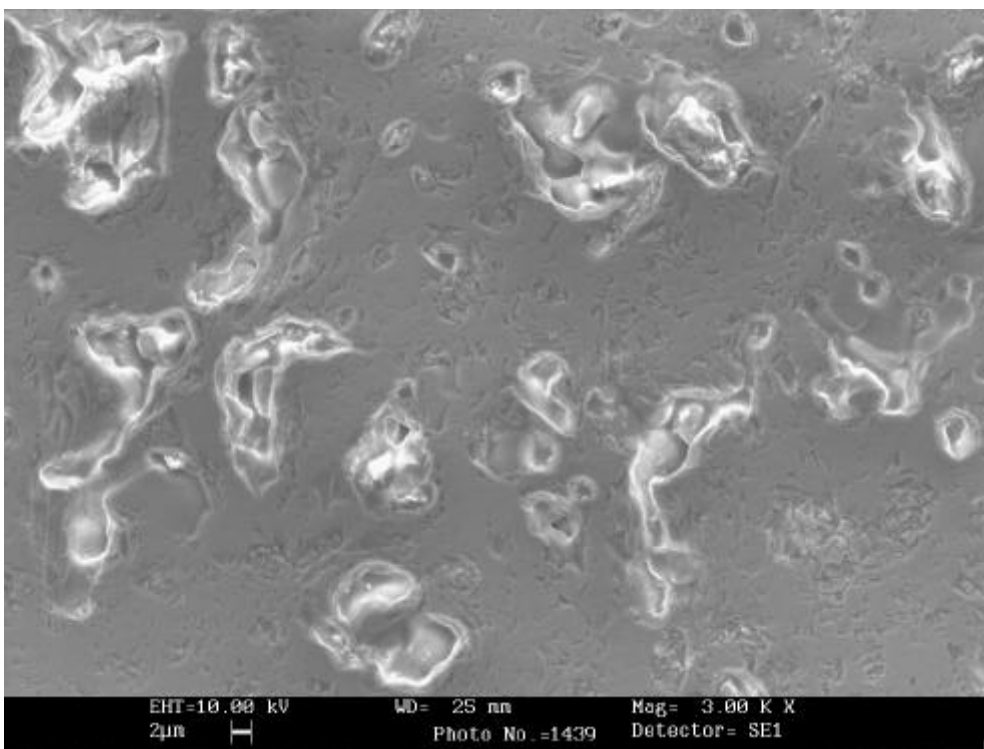
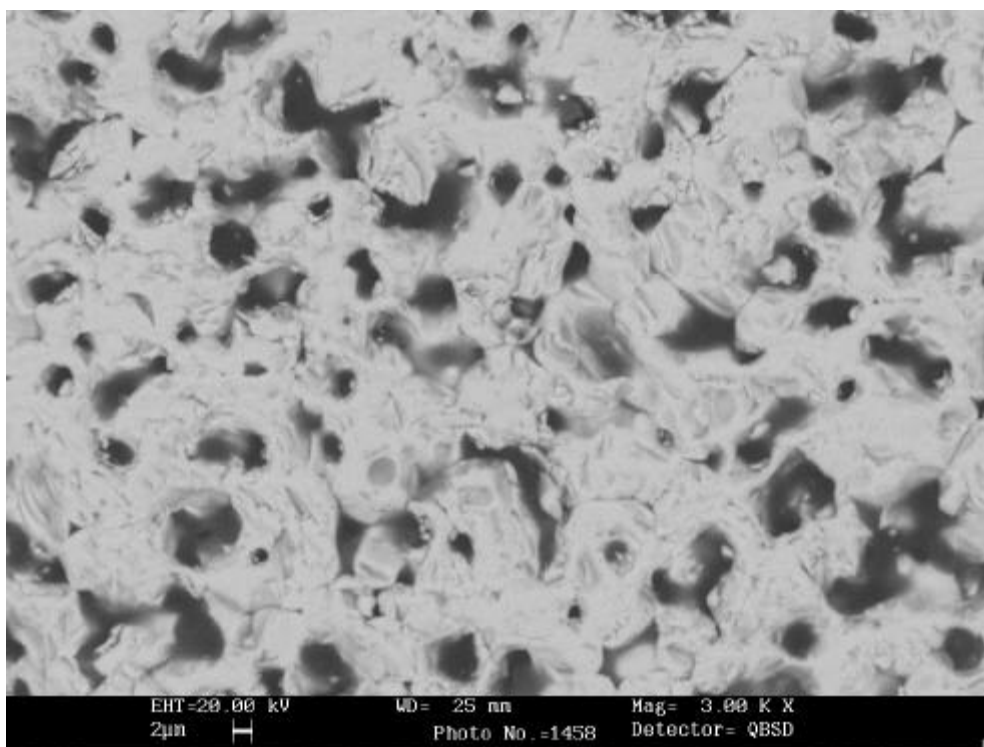


Figura 7.4 Micrografías MEB de pastillas enresinadas, sinterizadas a 1.600 °C/2h. Arriba: muestra cerámica sin praseodimio (CE). Abajo: gel coloidal con praseodimio (GCPr).

En la Figura 7.5 se presentan los mapas de contenido de muestras representativas sinterizadas a 1.600 °C/2 h. En ellos se observa una distribución homogénea de los diferentes componentes en las muestras sin praseodimio frente a la heterogeneidad que presentan las muestras con praseodimio. En estas muestras se observan zonas ricas en calcio, mientras el praseodimio y el circonio se encuentran distribuidos de forma homogénea, lo cual puede asociarse a la presencia de CaZrO₃. Si tenemos en cuenta que dicha fase cristalina era detectada por DRX en todas las muestras calcinadas a 1.500 °C/2 h (excepto en GPr) la presencia del circonato podría explicarse como resto todavía no evolucionado de dicha calcinación.

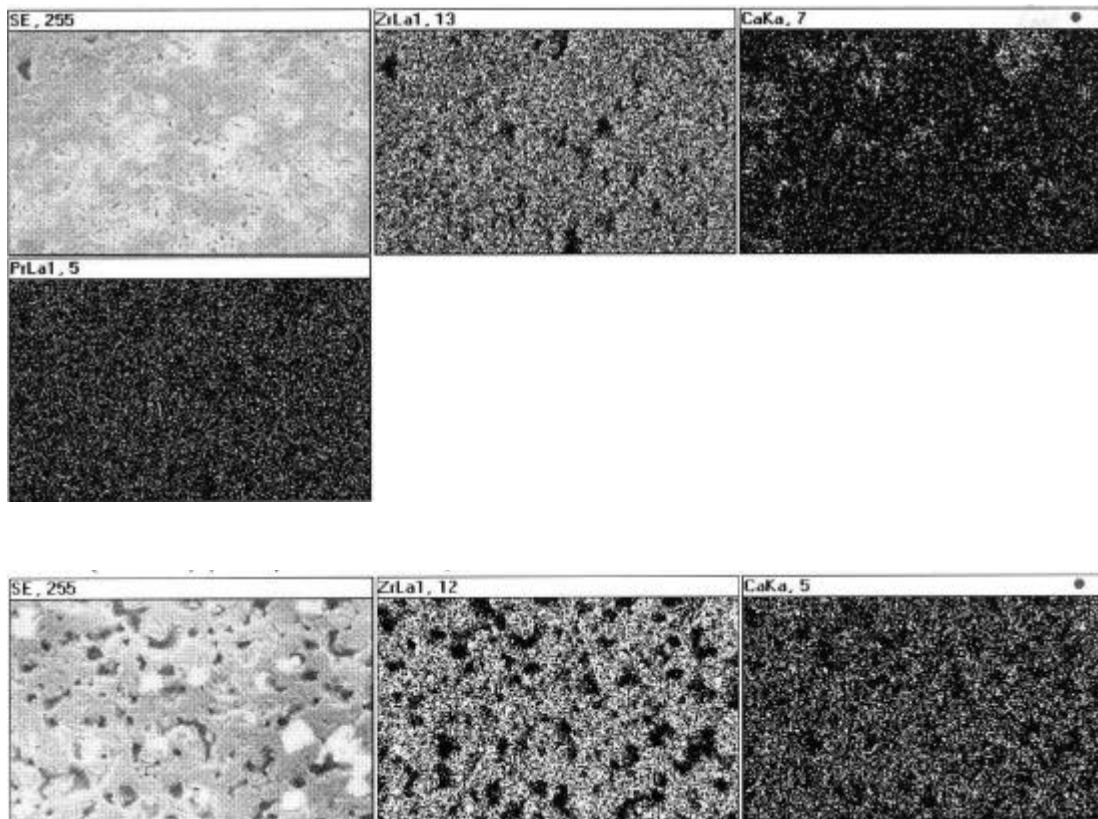


Figura 7.5 Mapas de contenido obtenidos del microanálisis AXDE en las muestras sinterizadas a 1.600 °C/2h. Arriba: CIPr. Abajo: CE.

Para completar el estudio se realizaron microanálisis AXDE que se presentan en la tabla siguiente:

Tabla 7.17 Resultados del microanálisis AXDE (*) global.

MUESTRA	% ZrO ₂	% CaO	% Pr ₂ O ₃
Teórico	89,80	10,20	--
CE	91,00	9,00	--
GC	90,88	9,12	--
CI	90,47	9,53	--
GP	88,09	8,99	--
Teórico	75,70	9,83	14,47
CIPr	74,96	10,02	15
Análisis puntual*	69,08	22,37	8,55
GCPPr	75,59	9,40	14,91

Detector de secundarios. Aumentos 3000. *Análisis puntual realizado en la zona oscura de la micrografía de retrodispersados.

A partir de los resultados obtenidos en la tabla anterior observamos como las muestras se ajustan a la composición teórica formulada. La heterogeneidad química observada en las muestras dopadas no era significativa de manera que apenas influía en el análisis general. Únicamente al realizar un análisis puntual (CIPr) se ponen de relieve las diferencias composicionales respecto de la formulación teórica detectándose zonas con una mayor riqueza en calcio tal y como se observaba en los mapas de contenido (Figura 7.5) asociada a la segregación de CaZrO₃.

Del estudio de microscopía electrónica podemos deducir lo siguiente:

i) La diferente microestructura de cada muestra estaría de acuerdo con los valores de densificación obtenidos. Las rutas cerámicas presentan una mayor porosidad y por tanto menor densificación. En los geles, la resina de citratos con menor porosidad es la que densifica mejor, mientras que GC y GP, con porosidades semejantes, presentan valores intermedios de densificación.

ii) El praseodimio se distribuye homogéneamente en todas las muestras lo que estaría de acuerdo con la entrada del praseodimio en disolución sólida en la red de la circonita estabilizada tal y como indicaban los parámetros reticulares.

iii) las composiciones obtenidas por AXDE se ajustan a las composiciones teóricamente formuladas por lo que se descarta una pérdida de estequiometría a la temperatura de trabajo.

iv) las muestras con praseodimio presentan una segregación de CaZrO₃.

7.2.5.4 Medidas de microdureza Vickers (H_v).

Con el fin de comparar las diferentes rutas de síntesis, así como la influencia del praseodimio en las propiedades mecánicas (microdureza) se realizaron medidas de microdureza Vickers a todas las muestras.

En cuanto a las diferentes rutas de síntesis los resultados reflejados en la Tabla 7.18 ponen de manifiesto unos valores de microdureza mayores en los geles que en las muestras cerámicas con la misma composición. La microdureza sigue una evolución semejante a la densificación (ver 7.2.5.2): la resina de citratos es la que presenta una mejor densificación y unos valores de microdureza Vickers mayores, el gel polimérico y el coloide presentan una microdureza intermedia y semejante entre ellos, mientras que las muestras cerámicas son las que peor densifican y las que presentan valores de microdureza menores.

La presencia de praseodimio coincide con valores mayores de microdureza, siendo la ruta cerámica la que presenta una mayor discrepancia entre la muestra dopada y la no dopada.

Tabla 7.18 Valores de microdureza Vickers (H_v).

MUESTRA	C(g)*	H_v (GPa)
CE	200	4,4(2)
GC	200	8,1(1)
CI	200	9,4(2)
GP	200	7,4(2)
CEPr	200	6,6(2)
GCPr	200	8,4(1)
CIPr	200	9,8(1)
GPPr	200	8,4(2)

*C: carga para la indentación en gramos.

Los resultados anteriores están de acuerdo con la microestructura observada por microscopía electrónica y con los valores de densificación obtenidos en el apartado 7.2.5.2. Las muestras cerámicas con un elevado sistema de canales de porosidad abierta y tamaño de grano poco definido son las que peor densifican y las que presentan unos valores de microdureza menor. Los geles con canales de porosidad ligeros (menor porosidad) densifican mejor que las muestras cerámicas y por ello presentan unos valores de microdureza mayores. La resina de citratos con porosidad cerrada, tamaño de grano mayor (hasta 20 μm) y más definido, es la que presenta una microdureza significativamente mayor que el resto de los geles.

A partir de la discusión anterior para el sistema Ca-ZrO₂ y Pr-(Ca-ZrO₂) y tratamientos de estabilización-sinterización sucesiva (apartado 7.1) y estabilización-

sinterización simultánea (apartado 7.2), se pueden realizar una serie de consideraciones a modo de resumen.

i) La estabilización-sinterización simultánea permite estabilizar totalmente la circona cúbica a 1.600 °C sin detectarse ninguna otra fase residual, como ocurría en el tratamiento estabilización-sinterización sucesiva.

ii) En el tratamiento de estabilización-sinterización simultánea, no se detecta el pirocloro (Pr₂Zr₂O₇) observado en el proceso sucesivo de 7.1.

iii) La sinterización de las muestras es en general inferior en el tratamiento simultáneo.

iv) Además de sinterizar peor, en la estabilización-sinterización simultánea el comportamiento de los diferentes polvos ensayados es diferente: las vías cerámicas densifican ahora peor y los citratos son los que presentan mejor sinterización, prácticamente se ha invertido el comportamiento de las muestras.

v) La relación entre la sinterizabilidad y la microestructura de los polvos presinterizados también ha cambiado: en 7.1 los microagregados pequeños sinterizaban mejor, en este caso, es al contrario. Asimismo en 7.1 la presencia de praseodimio favorecía claramente la densificación, sin embargo ahora este efecto es poco relevante o incluso contrario.

Todos estos hechos se pueden explicar en el sentido de que los procesos de estabilización de red por formación de disolución sólida en la pastilla prensada, necesarios en este caso, generan cambios relevantes en el material que condicionan claramente la microestructura y las propiedades, de forma que ahora las vías difusionalmente menos reactivas (cerámicas) o rutas con tendencia a estabilizar materiales amorfos y metaestables dada su alta homogeneidad química (polímeros) se comportan peor. Por el contrario, las rutas con comportamiento intermedio (coloides y citratos) que no son tan homogéneas como la ruta de alcóxidos y difusionalmente son más activas que las rutas cerámicas, mejoran ostensiblemente su comportamiento, por ejemplo, la muestra GC presenta circona monoclinica en el tratamiento 7.1 y ahora presenta mejoras relativas, y sobre todo la muestra citratos que en 7.1 presentaba un comportamiento mediocre es ahora la ruta con mejores resultados relativos.

En definitiva podemos concluir que la estabilización-sinterización simultánea del material presenta un comportamiento muy diferente al de la estabilización-sinterización sucesiva, observándose una inversión en el comportamiento de las diferentes muestras.

Para obtener materiales altamente densificados conviene operar por el procedimiento de la estabilización-sinterización sucesiva con rutas de alcóxidos o cerámicas, siendo el praseodimio un agente de densificación notable. Sin embargo, si se quiere densificar sin estabilización previa, conviene operar con nanoestructurados de reactividad intermedia como la resina de citratos o los coloides.

7.3 BIBLIOGRAFÍA

- ¹ V.S. Stubican and J.R. Hellman, *Adv. Ceram.*, **3**, 25-36, 1981.
- ² J. Tartaj, J.F. Fernández, C. Moure, and P. Durán, “*Influence of seeding on the crystallization kinetics of air-calcined Y-TZP gel-derived precursors*”, *Materials Research Bulletin*, **32**, 1525-1533, 1997.
- ³ E. Pretsch et al., “*Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos*”, Ed. Alhambra, Madrid, 1985.
- ⁴ R. C. Garvie, “*Ocurrence of metastable tetragonal zirconia as a crystallite size effect*”, *J. Phys. Chem.* **69**, {4}, 1238-43, 1965.
- ⁵ N.M. Gokhale, R. Dayal, S. C. Sharma, Ramji Lal, “*Investigation on crystalline phases and mechanical properties of TZP ceramics prepared from sol-gel powers*”, *J. Mat. Sci.*, vol 29, 5709-14, 1994.
- ⁶ I. Abraham, G. Gritzner, “*Mechanical properties of doped cubic zirconia ceramics*”, *J. Mat. Sci Letters*. **12**, 995-997, 1993.
- ⁷ M. Yashima, K. Ohtake, M. Kakihana, M. Yoshimura, “*Zirconia-13% calcia solid solution synthesis by the polymerized complex and coprecipitation routes*”, *J. Mat. Sci Letters*. **13**, 1564-1566, 1994.
- ⁸ Daniel Michel, Françoise Faudor, Eric Gaffet, an Léo Mazerolles, “*Stabilized Zirconias Prepared by Mechanical Alloying*”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, {11} 2884-88, 1993.
- ⁹ G.W. Scherer, S. Calas and R. Sempere, “*Sintering Aerogels*”, *J. of. Sol-Gel Science and Tecnology*, **13**, 937-943, 1998.
- ¹⁰ Da Yu Wang, NowicK, A.S.: “*The Grain-Boundary Effect in Doped Ceria Solid Electrolytes*”, *J. Solid State Chem.*, **35**, 325-333, 1980.
- ¹¹ Makoto Aoki, Yet-Ming Chiang et al., “*Solute Segregation and Grain Boundary Impedance in High-Purity Stabilized Zirconia*”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, {5}, 1169-80, 1996.
- ¹² M.K. Dongare, A. P. B. Sinha, “*Low temperature preparation of stabilized zirconia*”, *J. Mat. Sci.*, **19**, 49-56, 1984.
- ¹³ C. Jimenez-Solis, “*Obtención y caracterización de polvos de circona dopada con itria*”, Tesis de Licenciatura, Universidad de Cádiz, 1994.

8. EFECTO DEL PRASEODIMIO SOBRE Y-ZrO₂ (ESTABILIZACIÓN-SINTERIZACIÓN SIMULTÁNEA).

8.1 INTRODUCCIÓN.

Los sistemas cerámicos basados en ZrO₂-Y₂O₃ tienen una gran importancia en la actualidad debido a dos características fundamentales: por un parte presentan una conductividad iónica que los sitúan entre los mejores electrolitos sólidos existentes en el mercado (con aplicaciones como sensores de oxígeno, células de fuel etc.), y por otra, presentan una buena resistencia a la fractura como consecuencia de la transformación martensítica de la fase tetragonal a la fase monoclinica que tiene lugar en punta de fisura asistida por tensión. De hecho se considera la composición nominal: ZrO₂ (92 % molar)- Y₂O₃ (8% molar) la disolución sólida de este sistema como el mejor candidato de electrolito sólido en pilas combustible, aunque sus bajas propiedades mecánicas limitan mucho su aplicación. Una de las alternativas que existen para mejorar las propiedades mecánicas, sin alterar sus propiedades eléctricas, es la precipitación de la fase tetragonal en la superficie de un material con estructura fluorita¹. Esto se consigue sustituyendo parte del porcentaje molar de Y₂O₃ por CaO o bien por MgO. Esta es la razón por la que estos sistemas ternarios son, actualmente, objeto de estudio².

Otros sistemas ternarios de circonia estabilizada con óxido de itrio (YSZ), por ejemplo con CeO₂ y TiO₂ se han estudiado para intentar obtener una mezcla de conductividad iónica y electrónica, lo cual se ha conseguido bajo condiciones muy estrictas. También, con el mismo propósito, se ha estudiado el efecto de la adición de metales de transición como Fe, Mn, Cr, etc a la YSZ obteniéndose resultados contradictorios^{3,4}. Estos cationes entran en la red de circonia estabilizada con óxido de itrio como disolución sólida, al menos en un 2% molar sustituyendo al circonio; producen en función del catión variaciones diferentes en los parámetros reticulares, disminuyen la conductividad respecto de la YSZ sin dopar y su estado de oxidación es difícil de evaluar⁵. Otros estudios⁶ realizados también en el sistema YSZ cúbica dopada con hierro y cobre, aunque con menores cantidades de dopante (0,3-2 % en peso) llegan a conclusiones semejantes en cuanto a la disminución de la conductividad con la entrada de estos dopantes y a la entrada de estos cationes de metales de transición sustituyendo al circonio.

El campo de estabilidad de la fase cúbica en el diagrama de fases del sistema ZrO₂-Y₂O₃ ha sido estudiado por muchos investigadores^{7,8,9}, existiendo discrepancias entre los diferentes resultados y dificultades para determinar el diagrama de fases de este sistema.

La adición de Y₂O₃ en una proporción mayor o igual que 9% molar permite que la estructura con simetría cúbica sea estable desde la temperatura ambiente hasta la temperatura de fusión, dando lugar a lo que se conoce como circonia estabilizada totalmente con itrio (en inglés Y-FSZ). Cuando el contenido de Y₂O₃ es inferior a 9% molar y hasta aproximadamente el 3% molar, dependiendo de la historia térmica, presenta mezcla de fases cúbica y tetragonal y/o monoclinica. Dada la existencia de las distintas fases en estos sistemas, se les denomina como ya se comentó en la introducción (apartado 1.2.2.1) circonia parcialmente estabilizada con itrio (en inglés Y-PSZ). En estos sistemas hay dos fases tetragonales diferentes: una de alto contenido en

Y₂O₃, no transformable martensíticamente a monoclinica y de baja relación de tetragonalidad (pseudocúbica) denominada t'; y otra con bajo contenido en Y₂O₃, capaz de transformarse martensíticamente a fase m y de alta relación de tetragonalidad, la propiamente tetragonal t¹⁰. Por todo ello no es fácil discernir entre las fases tetragonal y cúbica simplemente por difracción de rayos X, y se ha de recurrir a otras técnicas, como por ejemplo difracción de electrones¹¹ o espectroscopía Raman¹².

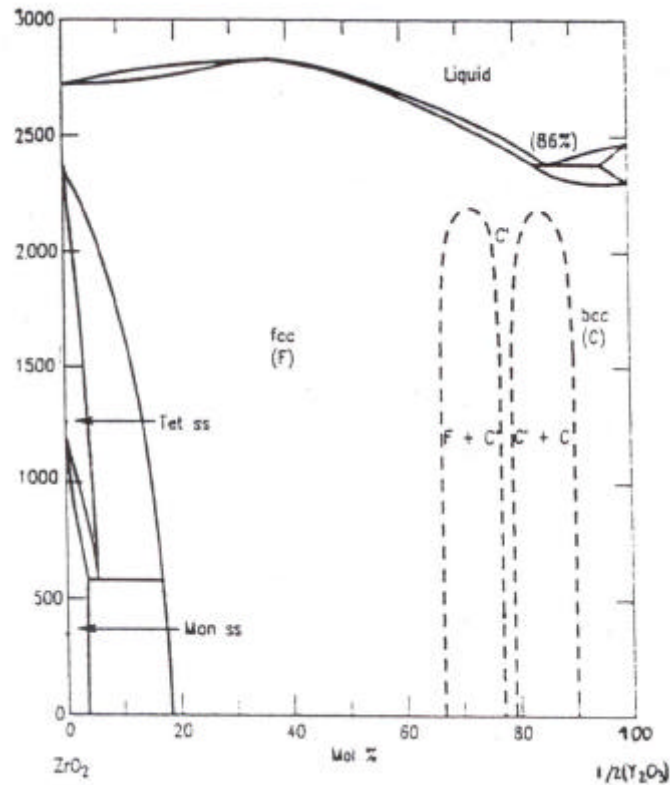


Figura 8.1 Diagrama de fase binario para el sistema ZrO₂-Y₂O₃⁸.

Aunque, tal como se ha comentado anteriormente, se han estudiado muchos sistemas ternarios de circona estabilizada con itrio y otros cationes (Ce, Ti, Fe Mn, Cr etc.) no se ha encontrado en la bibliografía ningún trabajo con praseodimio.

Los objetivos perseguidos en el presente estudio son los siguientes:

1.- Estudiar la influencia del praseodimio en el sistema Y₂O₃-ZrO₂ en cuanto a:

- a) desarrollo de fases cristalinas,
- b) formación o no de disolución sólida,
- c) propiedades mecánicas y eléctricas.

2.- Estudiar la influencia del método de síntesis en la microestructura del material y su relación con las propiedades del mismo.

Con este propósito se formuló una composición (ver Tabla 8.1) situada en el campo de la circona cúbica+tetragonal del diagrama de fases⁸ según se ha indicado en la Figura 8.1. Para dicha composición objeto de estudio se diseñó una estrategia similar a

la del apartado 7.2 del capítulo anterior, a saber, densificación del material a temperaturas relativamente altas y tiempos de retención cortos, previa eliminación de cloruros y orgánicos que puedan dificultar el proceso de sinterización.

Tabla 8.1 Composiciones estudiadas.

muestra	Relación molar			% peso		
	ZrO ₂	Y ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	ZrO ₂	Y ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃
A	92	4	--	92,61	7,39	--
B	82	4	5	79,83	7,14	13,03

A= muestra sin praseodimio; B= muestra con praseodimio.

Cuando en el presente trabajo se hace referencia a una muestra dopada se quiere indicar la presencia de praseodimio en dicha muestra.

8.2 MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.

Los métodos utilizados en la preparación de las muestras fueron los siguientes: método cerámico (CE), gel coloidal (GC), resina de citratos (CI) y gel polimérico (GP). El hecho de utilizar diferentes rutas de síntesis nos permitirá estudiar la influencia del método en las propiedades del material. Para cada ruta de síntesis y con el fin de evaluar la influencia del praseodimio en el sistema Y₂O₃-ZrO₂ se prepararon dos muestras, una dopada con praseodimio y otra sin praseodimio. Los precursores utilizados en cada método se encuentran en la Tabla 8.2. En la Figura 3.3 se esquematiza el procesado general de cada una de las diferentes vías de síntesis. El procesado para el sistema Y-ZrO₂ es el mismo que para el sistema Ca-ZrO₂, (ver apartado 7.2.2) por lo que no se repetirá a continuación.

Tabla 8.2 Precursores utilizados.

Método	Precursores
CE	ZrO ₂ (baddeleyita), Y ₂ O ₃ (Reagent).
GC	ZrOCl ₂ .8H ₂ O(MercK), Y(CH ₃ COO) ₃ .xH ₂ O (Aldrich), NH ₃ *
CI	ZrOCl ₂ .8H ₂ O (MercK), Y(CH ₃ COO) ₃ .H ₂ O (Aldrich) .**
GP	C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Zr (Fluka), Y(CH ₃ COO) ₃ .xH ₂ O (Aldrich)
CEPr	ZrO ₂ (baddeleyita), Y ₂ O ₃ (Reagent), Pr ₆ O ₁₁ (Rhône Poulenc)
GCPr	ZrOCl ₂ .8H ₂ O (Merck), Y(CH ₃ COO) ₃ . x H ₂ O (Aldrich) Pr(CH ₃ COO) ₃ .3H ₂ O (Johnson Matthey), NH ₃ *
CIPr	ZrOCl ₂ .8H ₂ O (MercK), Y(CH ₃ COO) ₃ .xH ₂ O (Aldrich) Pr(CH ₃ COO) ₃ .3H ₂ O (Johnson Matthey).**
GPPr	C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Zr (Fluka)***, Y(CH ₃ COO) ₃ .xH ₂ O (Aldrich) Pr(CH ₃ COO) ₃ .3H ₂ O (Johnson Matthey).

*Agente de precipitación .** Ácido cítrico de PANREAC. El etanol absoluto y la acetilacetona, todos ellos de calidad para análisis fueron suministrados por PANREAC.*** Riqueza del 22,3 % en circonita. **Referencia de las muestras:** CE= muestra cerámica sin praseodimio; CEPr= muestra cerámica con praseodimio.GC= gel coloidal sin praseodimio; GCPr= gel coloidal con praseodimio; CI= resina de citratos sin praseodimio; CIPr= resina de citratos con praseodimio; GP= gel polimérico sin praseodimio; GPPr= gel polimérico con praseodimio.

8.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS CRUDAS.

8.3.1 ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL (ATD) Y TERMOGRAVIMÉTRICO (TG).

Con el fin de obtener información acerca de la temperatura de cristalización de la circonita, así como de la mayor o menor homogeneidad que presentan las muestras preparadas mediante las diferentes rutas de síntesis, las muestras fueron analizadas por ATD (análisis térmico diferencial) y TG (análisis termogravimétrico). Las diferentes calcinaciones a que serán sometidas las muestras con el fin de conseguir los objetivos planteados dependerá de los resultados del ATD-TG.

Las muestras cerámicas apenas experimentan variación alguna con el tratamiento térmico ATD-TD. La escasa pérdida de peso (1%) en el TG alrededor de 270 °C relacionado con el único pico endotérmico observado en el ATD de la muestra CEPr, se asocia al precursor de praseodimio (descomposición del Pr₆O₁₁ con la temperatura). La difracción de RX realizada sobre los residuos confirmó la presencia de óxido de praseodimio (en la muestra dopada), Y₂O₃ y circonita monoclinica (ver Tabla 8.3).

En el ATD-TG de los geles coloidales se observan los picos endotérmicos intensos a 130 °C y en torno a 300 °C asociados a la eliminación del disolvente y cloruros respectivamente. La eliminación del grupo amonio a 220 °C explica, como en sistemas anteriores, el pico endotérmico débil ligado a una ligera pérdida de peso a dicha temperatura. A partir de 350 °C se observa un pico exotérmico intenso, ancho poco definido relacionado con pérdidas de peso del 8% que se corresponde con la descomposición de los grupos acetato utilizados como precursores de itrio y praseodimio. Los picos exotérmicos débiles, anchos y poco definidos, en torno a 465 °C en la muestra sin praseodimio (GC) y a 445 °C en GCPr se asocian a la cristalización de la circona que es la fase detectada en el DRX del residuo tal y como se indica en la Tabla 8.3.

En la vía citratos al igual que en los coloides se observan los picos endotérmicos característicos de la eliminación del disolvente y cloruros, así como el pico exotérmico correspondiente a la combustión de orgánicos (grupo acetato y restos orgánicos consecuencia de la adición de ácido cítrico). En la muestra CI destaca un pico exotérmico ancho con un máximo a 510 °C y otro máximo relativo a 580 °C (ver Figura 8.2) no asociado a ninguna pérdida de peso. En la muestra dopada (CIPr) se observan tres picos exotérmicos: uno a 500 °C, otro muy ancho centrado en 560 °C y un tercero a 720 °C no relacionados con pérdida alguna en el TG. La detección de circona estabilizada (tetragonal/cúbica) en el DRX del residuo nos permite atribuir los picos exotérmicos anteriores a la cristalización de dicha fase cristalina. En la muestra sin praseodimio (CI) a diferencia de lo que ocurre en CIPr, se detecta por DRX circona monoclinica además de la circona tetragonal estabilizada (ver Figura 8.1)

Por último, en el método del gel polimérico se obtienen unas curvas ATD-TG semejantes en las dos muestras (GP y GPr). En las curvas ATD de la Figura 8.2 se observan dos picos endotérmicos correspondientes a la pérdida de disolvente, el primero de ellos en torno a 100 °C y el segundo a 230 °C, que llevan asociadas unas pérdidas de peso en el TG cercanas al 20%. Los picos exotérmicos entre 300-400 °C relacionados con fuertes pérdidas de peso son debidos a la combustión de orgánicos presentes en las muestras (acetilacetato, acetatos...). La combustión del n-propóxido de circonio se atribuye al pico exotérmico a 360 °C. El pico exotérmico intenso a 470 °C en la muestra GP no relacionado con pérdida de peso alguna se asocia a la cristalización de la circona estabilizada. En la muestra dopada la cristalización de dicha fase se relaciona con el pico exotérmico observado a 450 °C que es la fase detectada en el DRX del material sometido al ATD-TG. Las ligeras pérdidas de peso observadas a 630 °C pueden asociarse a residuos orgánicos (más abundantes en esta vía de síntesis) retenidos en la muestra.

De los resultados obtenidos podemos hacer las siguientes consideraciones.

La temperatura de cristalización de la circona estabilizada está, de acuerdo con la bibliografía¹³, en torno a 450 °C. Únicamente la resina de citratos es la ruta que presenta una temperatura de cristalización ligeramente superior. La muestra más reactiva en función de la menor temperatura de cristalización de la circona es la polimérica.

Atendiendo a la agudeza de los picos asociados a la cristalización de la circona estabilizada en la Figura 8.2 se observa como los picos más estrechos los presenta la ruta polimérica, seguida de la resina de citratos y el coloide. Estos resultados indican que la muestra que presenta una mayor homogeneidad, al igual que ocurría en el sistema

Ca-ZrO₂, es la ruta polimérica. Los diferentes picos exotérmicos asociados a la cristalización de la circona estabilizada en la resina de citratos indican la existencia de dominios composicionales tanto en la muestra dopada (CIPr) como en la no dopada (CI). Estos dominios con distinta proporción de itria estabilizan la circona en mayor o menor grado dependiendo de dicha proporción¹⁴. En los coloides la existencia de dominios composicionales se asocia a la existencia de picos exotérmicos anchos, que se superponen, indicativos de una menor homogeneidad de las muestras preparadas por esta vía.

La presencia de praseodimio estabiliza la circona cúbica, mientras que en su ausencia es la circona tetragonal la fase detectada por DRX. Tal como se ha comentado en la introducción es difícil diferenciar únicamente a partir de los difractogramas entre la circona cúbica y la tetragonal, más si cabe cuando estamos en una composición situada en el campo cúbico+tetragonal del diagrama de fases⁸. La existencia de dobletes en torno a valores $2\theta = 35, 50$ y 60 (asignables a la circona tetragonal) observados únicamente en las muestras sin praseodimio (ver Figura 8.1) son la referencia tomada para tal distinción.

La presencia de praseodimio disminuye la temperatura de cristalización. Este hecho se observa claramente en las muestras poliméricas y, en menor medida debido a la existencia de dominios composicionales, en los coloides y en la resina de citratos.

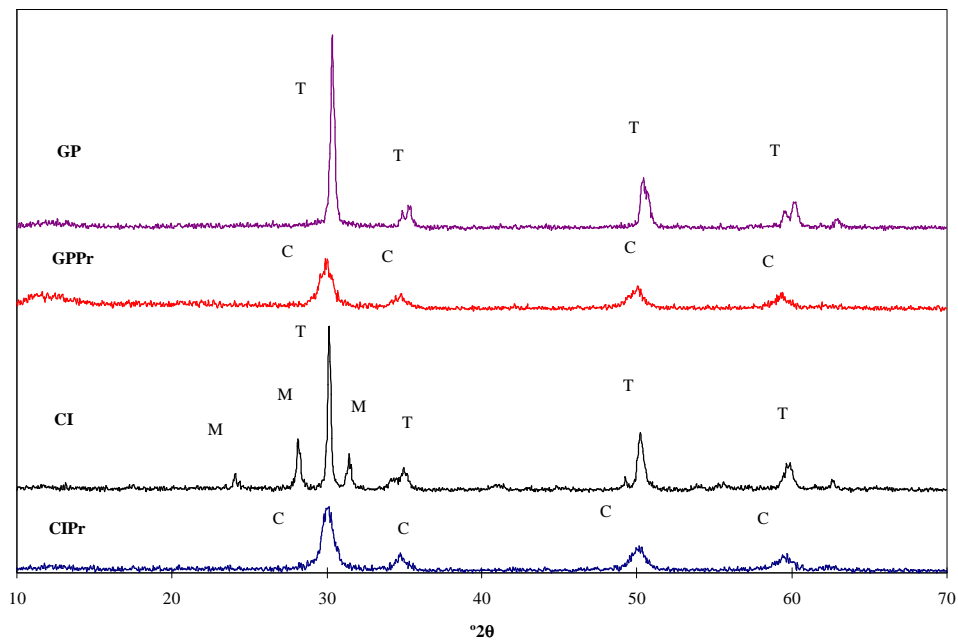


Figura 8.1 Difractogramas de los residuos de muestras representativas analizadas por ATD-TG.

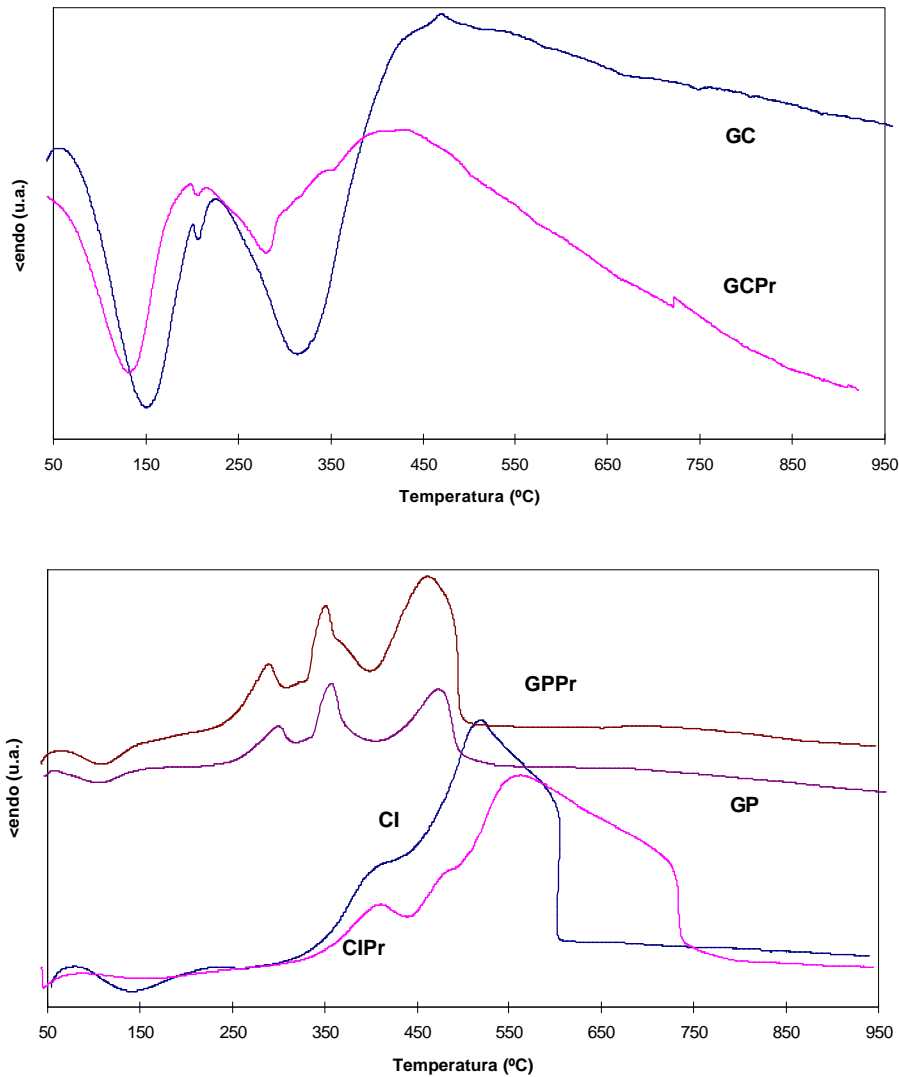


Figura 8.2 Curvas ATD de los geles. Arriba geles coloidales (GC y GCPr). Abajo geles poliméricos (GP, GPPr) y resina de citratos (CI, CIPr).

8.3.2 ESPECTROSCOPIA IR.

Las muestras crudas se caracterizaron por espectroscopía infrarroja para tener una idea clara del material de partida (estados amorfos y cristalinos) y a partir de este estudio tratar de explicar los resultados obtenidos después del tratamiento térmico.

En todas las muestras, excepto en las cerámicas, observamos la banda correspondiente al modo de vibración de alargamiento del enlace O-H (3400 cm^{-1}) y la banda correspondiente a la vibración de la molécula de H₂O (1600 cm^{-1}).

Por otra parte las bandas en torno a 407 , 500 y 731 cm^{-1} detectadas únicamente en las muestras cerámicas son características de la baddeleyita (Zr-O) que era el precursor de circonio utilizado.

La banda alrededor de 1380-1400 cm⁻¹ se asocia al enlace ZrO⁻ producido en la hidrólisis del alcóxido de circonio en el gel polimérico o del oxiclورو de circonio en el resto de geles. Estas bandas también podrían asociarse a la banda de flexión del grupo -CH₃ por lo que su asignación puede ser discutible.

Alrededor de 1030 cm⁻¹ observamos la banda asignada a la vibración de flexión fuera del plano asociada al enlace -(CH₂)_n- y en torno a 1500 cm⁻¹ la banda correspondiente a la vibración de tensión del enlace carbonilo (C=O).

La banda debida a la flexión fuera del plano del C-H (grupo acetato de los precursores) se observa en todas las muestras a 647 cm⁻¹.

Únicamente en la resina de citratos con praseodimio, en el gel polimérico sin dopar, y en los geles coloidales (ver Figura 8.1) se detecta con claridad la banda alrededor de 630 cm⁻¹ asociada al grupo reticular ZrO₈. La presencia de este grupo donde el catión circonio tiene un entorno químico semejante al de la circona tetragonal y cúbica puede permitir la aparición de circona estabilizada a menores temperaturas. Los resultados del análisis de DRX del residuo del ATG/TG confirman que estas vías de síntesis presentan una mayor desarrollo de la circona estabilizada como fase única.

A partir de los espectros de IR, igual que ocurría en el sistema Ca-ZrO₂ del capítulo anterior, no se han podido asignar bandas del tipo -M-R-M- o las bandas del enlace Pr-O.

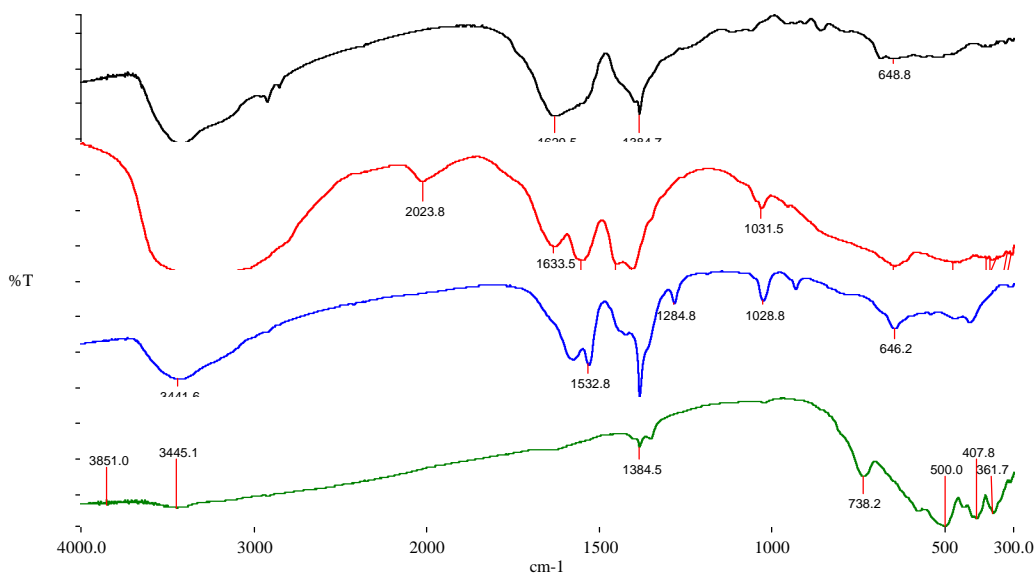


Figura 8.1 Espectros IR de muestras representativas: CIPr, GCP, GP, CE.

8.4 TRATAMIENTO TÉRMICO Y SINTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS.

Los polvos obtenidos por las diferentes rutas de síntesis se calcinaron a 500 °C/12 h con el fin de eliminar restos orgánicos. Los resultados obtenidos a partir de la análisis térmico diferencial y termogravimétrico indicaban que a temperaturas superiores las pérdidas de peso eran irrelevantes. Posteriormente el material resultante de la calcinación fue tamizado a 40 μm y prensado uniaxialmente a 250 kgf/cm² en una prensa hidráulica convencional utilizada para la preparación de pastillas de IR. Las pastillas así conformadas fueron sinterizadas a la temperatura de 1.600 °C correspondiente al campo difásico tetragonal+cúbica (disolución sólida) durante dos horas. Las muestras se dejaron enfriar en el horno.

Con este tratamiento térmico previo las muestras todavía no han reaccionado, los picos de DRX a 500 °C son picos anchos y de poca intensidad (ver Tabla 8.3) obteniéndose unos polvos fácilmente prensables, por lo que en las pastillas conformadas y tratadas a 1.600 °C/2 h se simultanearán los procesos de reacción-sinterización.

8.5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

8.5.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

8.5.1.1 Determinación de fases cristalinas.

Se caracterizaron por DRX las muestras crudas, los polvos calcinados a 500 °C/12 h y las pastillas sinterizadas a 1.600 °C/2 h. Las fases cristalinas detectadas se presentan en la Tabla 8.3.

Las muestras crudas presentan los picos característicos de la baddeleyita, óxido de itrio (Y₂O₃) y en su caso de óxido de praseodimio (Pr₆O₁₁) usados como precursores. Los geles poliméricos (GP, GPPr) presentan un carácter amorfo, mientras que en los coloides (GC, GCPPr) y la resina de citratos (CI, CIPr) se detecta como fase cristalina el cloruro amónico como consecuencia de la adición de amoníaco durante el procesado.

Los geles calcinados a 500 °C/12h presentan unos picos anchos y de poca intensidad asociados a la estabilización de la circona tetragonal. Las muestras con praseodimio presentan una mayor tendencia a estados amorfos con picos más anchos y de menor intensidad que las respectivas muestras sin praseodimio, lo cual coincide con lo observado en el análisis de DRX de los residuos del ATD-TG (ver Figura 8.1). De todas ellas la que presenta un pico más intenso y estrecho es la CI seguida de la GP. Por otra parte, las cerámicas apenas presentan diferencias respecto de las muestras crudas, indicando que el sistema todavía no ha evolucionado.

En la Figura 8.1 se presentan los difractogramas obtenidos en la pastillas sinterizadas a 1.600 °C/2 h. En ella observamos como se estabiliza la circona cúbica como fase única (CTE) en todas las muestras que contienen praseodimio (CEPr, GCPPr, CIPr, GPPr), mientras que esto únicamente se consigue en la vía coloidal y la

polimérica sin praseodimio (GC y GP), en las que se estabiliza el polimorfo tetragonal. En la CE y CI se detecta además circona monoclinica.

Tabla 8.3 Difracción de RX.

MUESTRA	Residuo ATD-TG	POLVOS		SINTERIZADO
		CRUDOS	500 °C/12h	1.600 °C/2h
CE	M(mf),Y(m) b	M(mf),Y(md) b	M(f),Y(md) b	T(mf),M(m) b
GC	T(f) b	N(f) b	T(d) b	T(mf) b
CI	T(f),M(d) b	N(f) b	T(d) b	T(mf),M(f) b
GP	T(mf) b	A b	T(d) g	T(mf) b
CEPr	M(mf),Y(m) Pr(m) g	M(mf),Y(md) Pr(md) g	M(mf),Y(md) Pr(md) g	C(mf) a
GCPr	C(m) a	N(f) v	T(md) a	C(mf) a
CIPr	C(m) a	N(f) v	T(md) a	C(mf) a
GPPr	C(m) a	A v	T(md) g	C(mf) a

Fases cristalinas: A (Amorfo), T (circona tetragonal), M (circona monoclinica), C (circona cubica), Pr (Pr₆O₁₁), N (NH₄Cl), Y (Y₂O₃). **Intensidad de los picos:** mf (muy fuerte), f (fuerte), m (medio), d (débil), md (muy débil). **Color de las muestras:** b (blanco), g (gris), A (amarillo), v (verde).

La composición y la temperatura de trabajo corresponde al campo difásico de la disolución sólida de circona cúbica+tetragonal⁸, por ello, en condiciones de equilibrio, la circona estabilizada sería una mezcla de los dos polimorfos y habría que hablar en todos los casos de PSZ. Ya se ha comentado en el presente capítulo la dificultad de distinguir únicamente por DRX dichos polimorfos y la necesidad de utilizar otras técnicas (difracción de electrones, espectroscopía Raman) para tal propósito. Teniendo presente estas consideraciones, cabe destacar las diferencias claras que se observan en los difractogramas (ver Figura 8.1) así como en los espectros Raman de la Figura 8.1. En las difracciones, sobre todo en GC y GP, se observan los dobletes en torno a valores $2\theta = 35, 50$ y 60 característicos de la circona tetragonal. En la ruta cerámica (CE) y en

la resina de citratos (CI) la presencia de circona monoclnica impide la observacin de los mismos. La ausencia de dichos dobletes en las muestras dopadas con praseodimio y los espectros Raman han sido los criterios utilizados para la asignacin del polimorfo cbico.

En cuanto a las diferentes vas de sntesis, no hay diferencias significativas en las muestras con praseodimio. En las muestras sin praseodimio podemos distinguir claramente la muestra cermica (CE) y la resina de citratos (CI), ya que en concordancia con los materiales residuales de ATD-TG analizados por DRX, y tal y como ya se ha comentado anteriormente, se obtienen, adems de la circona estabilizada, circona monoclnica.

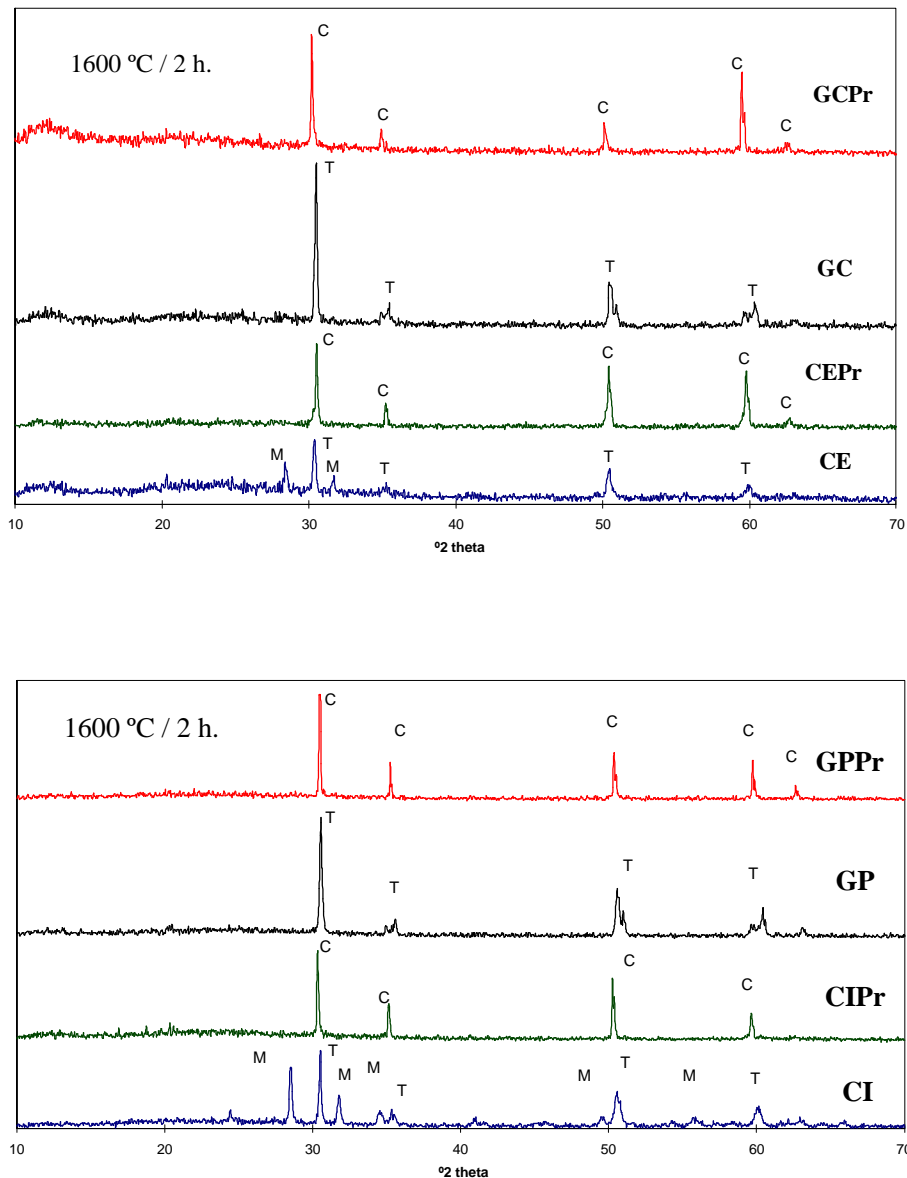


Figura 8.1 Difractogramas de las pastillas sinterizadas a 1.600 °C/2h. Arriba: muestra cermica sin dopar (CE), cermica con praseodimio (CEPr), gel coloidal sin praseodimio (GC), gel coloidal con praseodimio (GPr). Abajo: resina de citratos sin praseodimio (CI), resina de citratos con praseodimio (CIPr), gel polimrico sin praseodimio (GP), gel polimrico con praseodimio (GPr).

Los resultados obtenidos nos permiten hacer una serie de consideraciones:

i) La presencia de praseodimio permite estabilizar la circona cúbica como fase única. Además, aumenta la reactividad en la muestra cerámica (CEPr) evitando la presencia de circona monoclinica como resto del precursor de circonio en esta muestra.

ii) El praseodimio favorece la estabilización de la circona cúbica frente a la estabilización de la circona tetragonal en las muestras no dopadas.

iii) No hay diferencias entre las distintas rutas de síntesis en las muestras dopadas. En las no dopadas únicamente en el gel coloidal (GC) y gel polimérico (GP) se estabiliza la circona como fase única.

8.5.1.2 Medidas de parámetros reticulares.

Los datos obtenidos a partir de las pastillas sinterizadas a 1.600 °C/2 h para la obtención de los parámetros reticulares fueron tratados mediante el programa POWCAL para el refinamiento de los valores de d y el programa LSQC de refinamiento de los parámetros de la celda elemental. Para este refinamiento, en función de los resultados indicados en la Tabla 8.3, los datos de las muestras sin praseodimio se ajustaron a la circona tetragonal mientras que las dopadas con praseodimio se ajustaron a la fase cúbica. Los valores obtenidos vienen reflejados en la Tabla 8.4.

Tabla 8.4 Medida de parámetros reticulares.

MUESTRA	a=b(Å)	c(Å)	V(Å ³)
ASTM 17-923 ZrO ₂ tetragonal	5,12	5,25	137,6
CE	5,122(4)	5,155(4)	135,2(3)
GC	5,106(1)	5,164(1)	134,63(8)
CI	5,118(6)	5,163(9)	135,2(6)
GP	5,110(3)	5,152(4)	134,5(3)
ASTM 27-997 ZrO ₂ cúbica	5,09	5,09	131,9
CEPr	5,163(1)	5,163(1)	137,63(5)
GCPr	5,167(1)	5,167(1)	137,95(8)
CIPr	5,168(1)	5,168(1)	138,03(8)
GPPr	5,169(1)	5,169(1)	138,10(8)

Las muestras sin praseodimio presentan discrepancias (>1 Å³) en el volumen de celda respecto de la circona tetragonal sin itrio debido sobre todo a la variación del

parámetro *c*. Los valores obtenidos para las diferentes vías de síntesis son semejantes. Dichos valores están de acuerdo con los datos encontrados en la bibliografía¹⁵. La disminución de los parámetros reticulares respecto de la circona tetragonal con la entrada del itrio se explica por la creación de las vacantes de oxígeno asociadas al circonio y la consiguiente disminución del número de coordinación del mismo.

Los valores obtenidos en bibliografía¹⁵ para la circona cúbica dopada con itrio y para la concentración de trabajo están comprendidos en el intervalo 5,10 - 5,12 Å. Los valores calculados en el presente estudio (~5,17 Å) indican un aumento de los parámetros reticulares con la entrada de praseodimio obteniendo un volumen de la celda unidad superior a 3 Å³ respecto de los datos encontrados en la bibliografía. Este aumento de los parámetros reticulares estaría relacionado con el mayor radio iónico del praseodimio (Pr⁺³ = 1,14 Å, Pr⁺⁴ = 0,99 Å para un índice de coordinación 8 según Shanon y Prewit) respecto del circonio (0,84 Å).

Los valores obtenidos para las muestras dopadas en las que se estabilizaba la circona cúbica son ligeramente menores que los obtenidos para dicho polimorfo en el sistema Pr₂O₃-CaO-ZrO₂. El mayor radio iónico del calcio (1,12 Å) respecto del itrio (1,02 Å) estaría de acuerdo con las diferencias de parámetros reticulares obtenidas.

Los resultados comentados anteriormente para el sistema Pr₂O₃-Y₂O₃-ZrO₂ indican la entrada del praseodimio en la red de la circona estabilizada formando una disolución sólida, no habiendo diferencias significativas entre los valores de los parámetros reticulares obtenidos en las diferentes rutas de síntesis.

8.5.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN.

La espectroscopia Raman ha sido utilizada, como ya se ha indicado anteriormente, no sólo en la diferenciación de los polimorfos tetragonal y cúbico de la circona, sino también en la determinación cuantitativa de estas fase en materiales parcialmente estabilizados con itrio¹². El espectro Raman del polimorfo monoclinico se caracteriza por la presencia de 16 bandas de las teóricamente predecibles que se presentan con perfil agudo, destacan las fuertes intensidades a 480 cm⁻¹ y un doblete a 177 cm⁻¹. Para el caso de la circona cúbica con estructura fluorita sólo sería predecible una frecuencia activa, sin embargo la estructura de la circona cúbica estabilizada con itrio presenta una banda ancha entre 530-670 cm⁻¹ así como un perfil general de alto ruido de fondo, la ausencia de picos definidos y agudos se correlaciona con el desorden estructural asociado al subretículo oxigenado en el material. Por último, en el caso de la circona parcialmente estabilizada junto al perfil de la circona cúbica aparecen los seis modos Raman predecibles por la teoría de grupos para la estructura tetragonal siendo de alta intensidad la banda a 260 cm⁻¹ que se utiliza para las determinaciones cuantitativas del polimorfo en el material.

En la Figura 8.1 se presentan los espectros Raman de las muestras poliméricas sinterizadas a 1.600 °C/2 h, elegidas como representativas, para desplazamientos desde 100 a 800 cm⁻¹. En la muestra GPr dopada con praseodimio se observa el perfil de alto ruido de fondo entre 400 y 100 cm⁻¹ así como la banda ancha y muy intensa a 617 cm⁻¹ característica de la circona cúbica. En el caso de la muestra sin dopar se observan cinco de las seis bandas teóricas de la circona tetragonal a 260, 329, 382, 472 y 640 cm⁻¹. Este comportamiento general diferencia los dos polimorfos en las muestras corroborando las asignaciones realizadas.

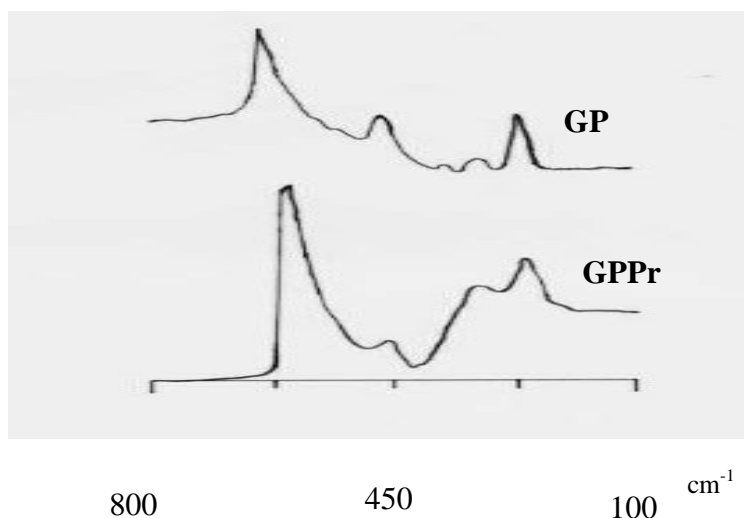


Figura 8.1 Espectros Raman de las muestras poliméricas

8.5.3 MEDIDAS DE DENSIDAD.

En la Tabla 8.5 se presentan los valores de densidad obtenidos experimentalmente mediante el método de Arquímedes, la densidad teórica obtenida a partir de la composición formulada y del volumen de celda obtenido en cada caso, así como la densificación expresada en % calculada a partir de las densidades teórica y experimental. El valor obtenido para la densidad teórica concuerda con el reflejado en la bibliografía tanto para la circonita tetragonal¹⁶, como para la cúbica¹⁷.

Los valores de densificación obtenidos oscilan entre un 92% (GC) y un 80 % (CE), ello indica que únicamente en el gel coloidal sin praseodimio (GC) y la resina de citratos dopada (CIPr 91%) se ha desarrollado la sinterización en sus dos primeras etapas (inicial y intermedia), mientras que en el resto de las muestras el proceso de sinterización no consiguió cubrir la etapa intermedia.

En las muestras con praseodimio densifican mejor los geles que la vía cerámica, la secuencia de las muestras ordenadas de mayor a menor densificación es la siguiente: CIPr ≈ GCPr > GPr > CEPr. Las muestras no dopadas siguen una tendencia similar: GC > CI > GP > CE, siendo la vía cerámica (CE) la que presenta al igual que ocurría en las dopadas una menor densificación.

La menor densificación que presenta los geles poliméricos (GP, GPr) podría estar relacionada con la pérdida de masa detectada en el TG alrededor de 630 °C. Dicha pérdida de masa provocaría una cierta porosidad que explicaría la menor densificación de estas muestras.

Tabla 8.5 Medidas de densidad (g/cm³) y densificación.

MUESTRA	ρ Teórica	ρ_m Experimental	d (%)
ZrO₂ (t)	6,03* ¹⁶		
CE	6,00	4,80	80
GC	6,03	5,56	92
CI	6,01	5,20	87
GP	6,04	4,95	82
ZrO₂(c)	6,10* ¹⁷		
CEPr	6,11	4,95	81
GCPr	6,10	5,55	90
CIPr	6,08	5,53	91
GPPr	6,08	5,40	88

ρ : densidad (g/cm³), ρ_m : densidad (g/cm³) obtenida como media de 4 valores, **d**: densificación en porcentaje. *Densidades teóricas para los diferentes polimorfos ZrO₂(t) y ZrO₂(c).

Los resultados anteriores nos permiten realizar las siguientes consideraciones.

i) Las muestras con praseodimio densifican, a excepción del gel coloidal, mejor que las no dopadas. Las diferencias más significativas (4%) entre las muestras dopadas y las no dopadas se observan en la resina de citratos y en el gel polimérico.

ii) Los geles densifican mejor que la ruta cerámica. El gel coloidal y la resina de citratos son las rutas que presentan una mayor densificación.

El análisis de la microestructura de los polvos presinterizados, tanto de los crudos como de los polvos calcinados a 500 °C/12 h, mediante microscopía electrónica debe explicar las diferentes densificaciones observadas.

8.5.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA (MEB-AXDE).

Mediante esta técnica de caracterización se estudiaron tanto los polvos presinterizados como las pastillas sinterizadas a 1.600 °C/2 h con el fin de tener un conocimiento microestructural de las diferentes muestras y de la distribución de los diferentes elementos que las forman. Para ello se utilizó la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB), el análisis de rayos X por dispersión de energías (AXDE) y se realizaron mapas de contenido en diferentes campos ópticos de las muestras.

En la Figura 8.1 se presentan micrografías de muestras representativas de los polvos crudos. Los polvos de las muestras preparadas por vía sol-gel presentan unos

agregados de tipo monolítico, de gran tamaño (algunos superiores a 60 μm) en los que no se distingue el tamaño de partícula. Dichos agregados tienen en la superficie partículas cuyo tamaño varía entre 1 y 10 μm . La distribución de los diferentes elementos en las muestras es homogénea.

Las muestras cerámicas presentan las partículas de circona de unas 3 μm y partículas asociables a Y₂O₃ y Pr₆O₁₁ de aproximadamente 1 μm que aparecen formando agregados.

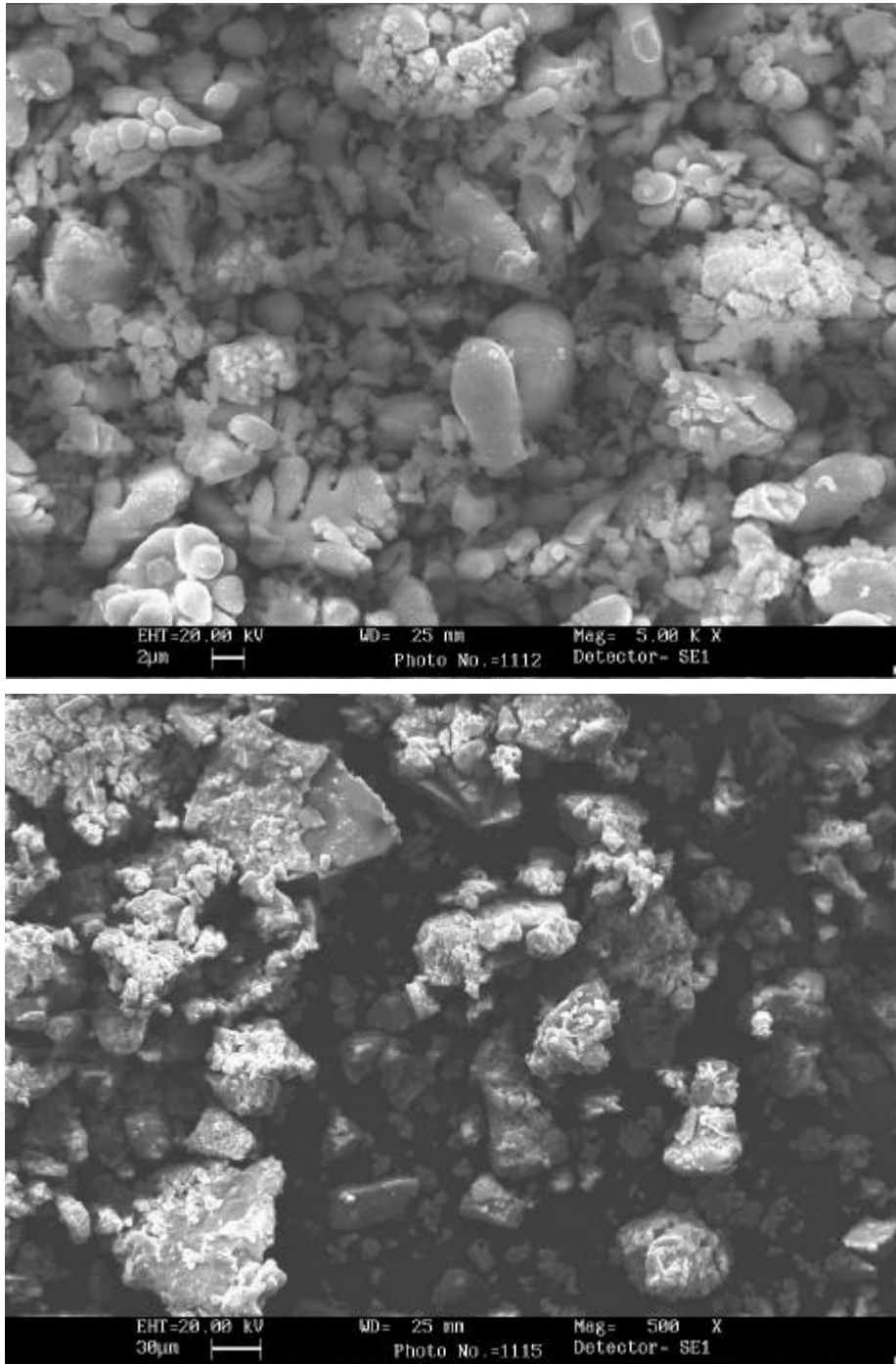


Figura 8.1 Micrografías de muestras representativas de los polvos crudos. Arriba: muestra cerámica sin praseodimio (CE). Abajo: gel coloidal sin praseodimio (GC).

La calcinación de los polvos anteriores a 500 °C/12 h como ya ocurría en el sistema Ca-ZrO₂ provoca un mayor cambio en los geles que en las muestras cerámicas (ver Figura 8.9). Estas últimas apenas se ven afectados por este tratamiento térmico mientras que en los geles se observa una disminución importante del tamaño de agregado consecuencia de la pérdida de agua, restos orgánicos y cloruros. Estos últimos no se han eliminado totalmente y quedan distribuidos homogéneamente en los geles calcinados a 500 °C/12 h tal como se observa en la Figura 8.2.

Los geles al igual que ocurría en los crudos (ver Figura 8.1) presentan unos agregados monolíticos, con una gran distribución de tamaños (1-30 μm) y forma irregular, en los que no se distingue el tamaño de partícula.

Estas diferencias explican las diferentes densificaciones obtenidas. Los grandes aglomerados monolíticos de los geles al tener un tamaño de partícula muy pequeño, indiscernible, sinterizan mejor que las muestras cerámicas con total desagregación de los precursores y tamaños relativamente altos.

Por otra parte, la distribución de tamaño de los aglomerados en los geles, y su forma irregular no favorecen la sinterización lo cual explica que no se supere la etapa intermedia del proceso de densificación y que no se obtengan densificaciones superiores al 92%.

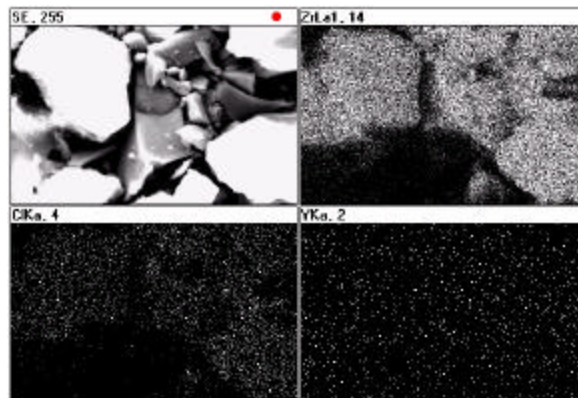


Figura 8.2 Mapa de contenido obtenido del microanálisis AXDE para la muestra GC calcinada a 500 °C.

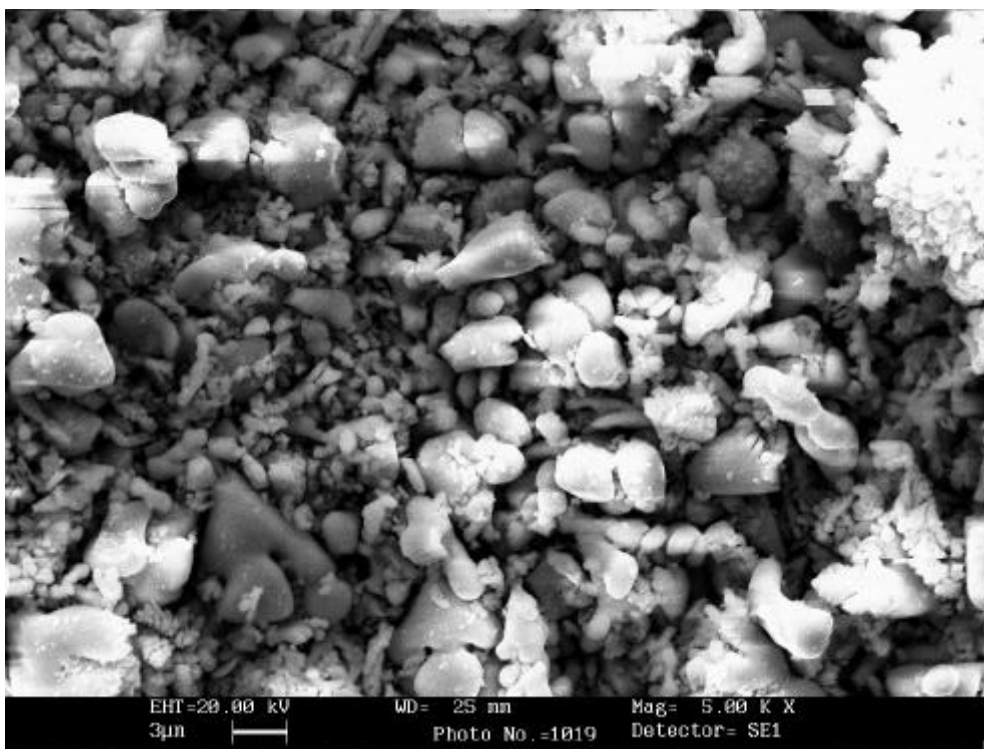
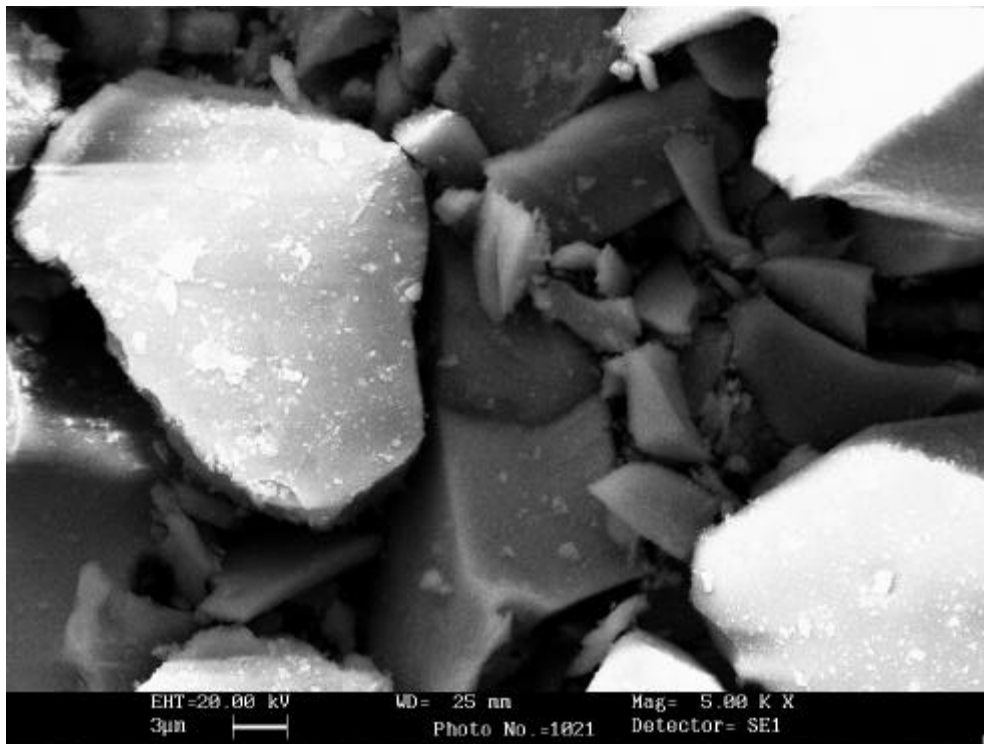


Figura 8.3 Micrografías de muestras representativas de los polvos presinterizados calcinados a 500 °C/12 h. Arriba: gel coloidal sin praseodimio (GC). Abajo: muestra cerámica sin praseodimio (CE).

En la Figura 8.4 y Figura 8.5 se presentan micrografías de muestras representativas de las pastillas sinterizadas a 1.600 °C/2 h enresinadas y pulidas..

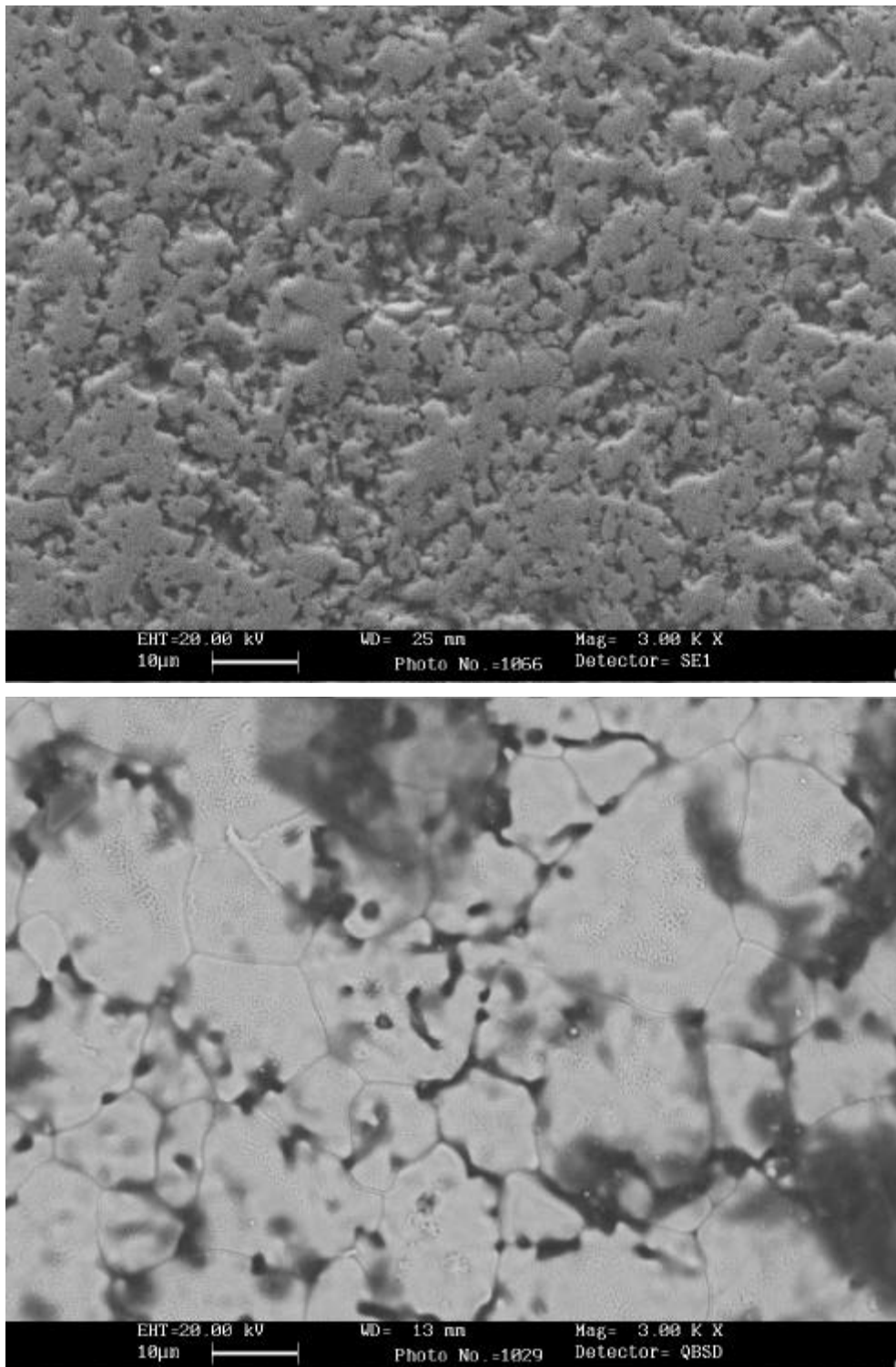


Figura 8.4 Micrografías MEB de muestras representativas sinterizadas a 1.600 °C/2h y enresinadas. Arriba: CE. Abajo: GCP.

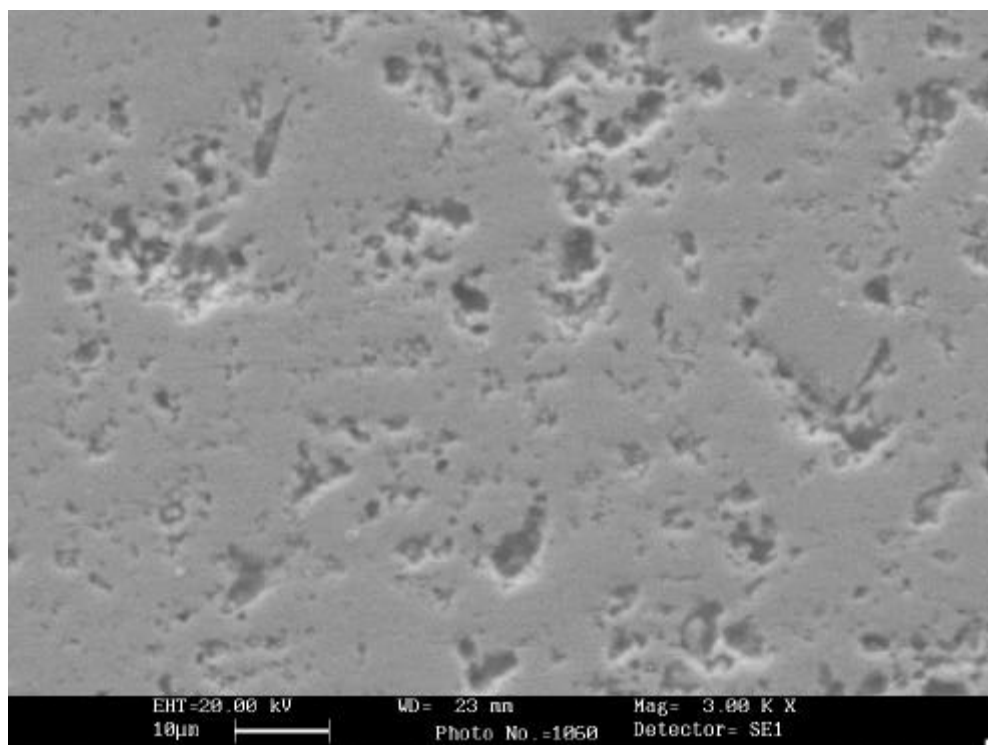
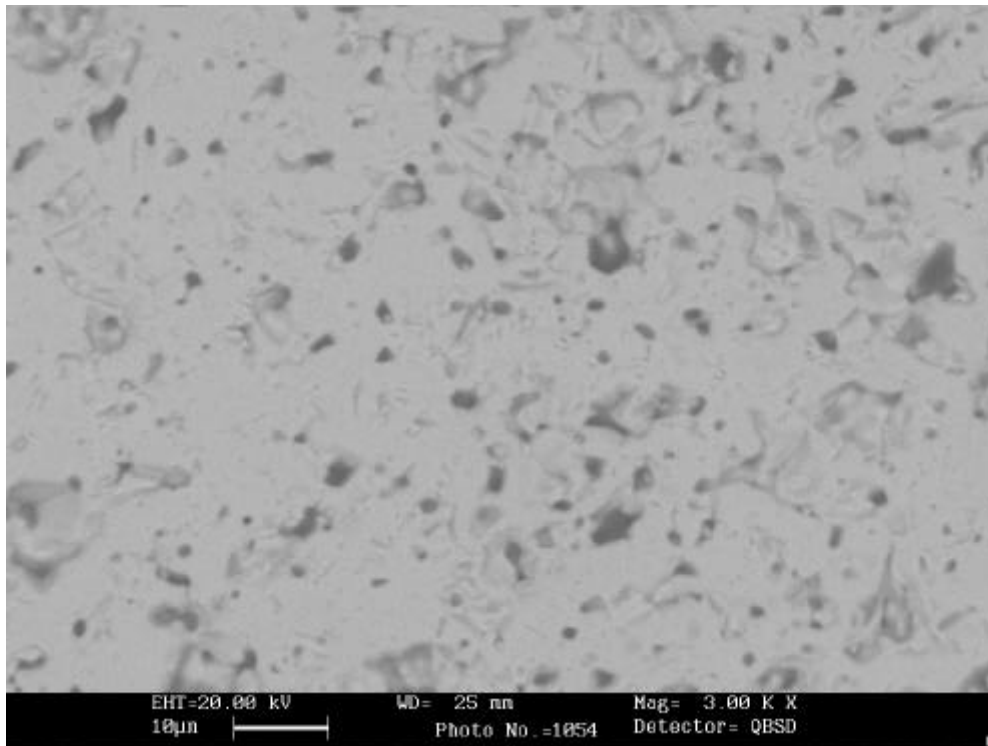


Figura 8.5 Micrografías MEB de muestras representativas sinterizadas a 1.600 °C/2h y enresinadas. Arriba: CIPr. Abajo: GP.

Las diferencias observadas en las figuras anteriores están de acuerdo con la gran diferencia de microestructura ya observada en los polvos a 500 °C/12 h.

La vía cerámica, tal y como se observa en la Figura 8.4, presenta una alta porosidad intra e intergranular con un tamaño de grano difícil de determinar que oscila entre 3-6 μm. Los geles presentan, en general, una porosidad más cerrada y un mayor tamaño de partícula. La vía polimérica presenta una porosidad intermedia entre el resto de geles y la vía cerámica (ver Figura 8.4 y Figura 8.5). En la resina de citratos y en los geles poliméricos es difícil de determinar el tamaño de grano, mientras en los coloides se observa claramente la frontera entre granos cuyo tamaño es superior (6-12 μm) a la vía cerámica.

Estas micrografías están de acuerdo con los valores de densificación obtenidos en el apartado 8.5.3. Ninguna muestra densificada presenta una porosidad cerrada discreta indicativa de la tercera etapa de sinterización. En todas observamos un sistema de canales de porosidad propio de la segunda etapa del proceso de sinterización, lo cual concuerda con el hecho de no haber obtenidos densificaciones por encima del 92%. Las muestras gel coloidal y la resina de citratos con una menor porosidad son las que presentan una mayor densificación, mientras que la ruta cerámica con grandes canales de porosidad es la que presenta una valor de densificación menor.

Con el objeto de estudiar la distribución de los diferentes elementos en la muestra se realizaron microanálisis globales por AXDE. En la figura siguiente se presentan mapas de contenido de muestras representativas. En ella podemos observar una distribución homogénea de todos los elementos tanto en las muestras dopadas como en las no dopadas.

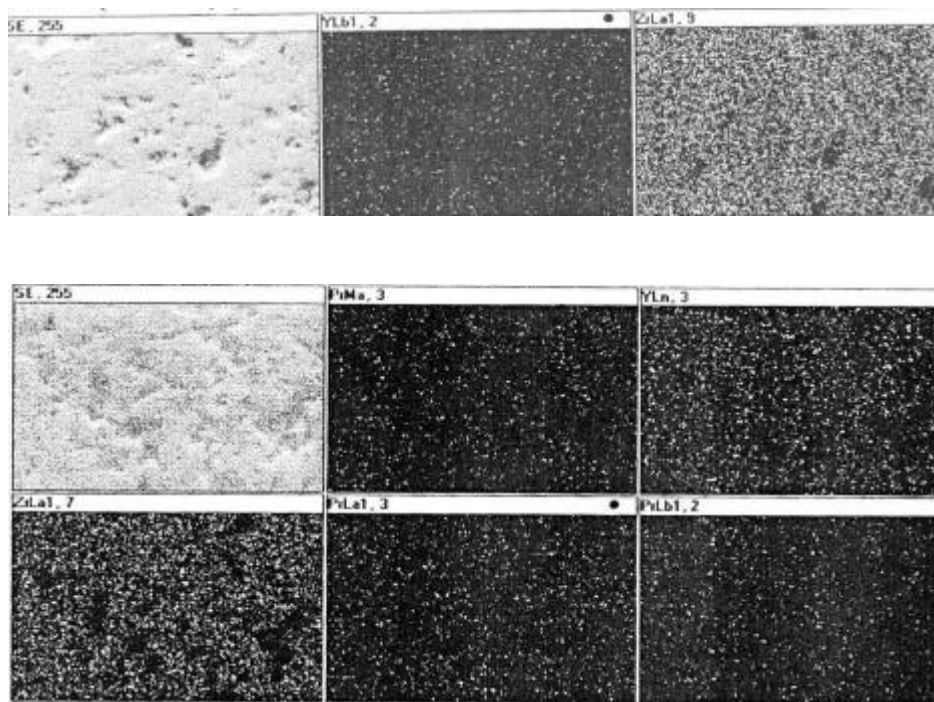


Figura 8.6 Mapas de contenido obtenidos del microanálisis AXDE en las muestras sinterizadas. Arriba: GP. Abajo: CIPr.

A partir de los resultados obtenidos se pueden hacer las siguientes consideraciones:

i) Las diversas rutas de síntesis generan microestructuras diferentes que explican las densificaciones obtenidas. Las muestras cerámicas con una mayor porosidad abierta son las que presentan una menor densificación, mientras que los geles con una menor porosidad densifican mejor.

ii) El praseodimio se distribuye homogéneamente por toda la muestra sin detectarse segregaciones. Este resultado está de acuerdo con la formación de disolución sólida del praseodimio en la circonita estabilizada con itrio tal y como indicaban los resultados de DRX y medidas de parámetros reticulares.

8.5.5 MEDIDAS DE MICRODUREZA VICKERS (H_v).

Los resultados experimentales de microdureza Vickers se obtuvieron como promedio de 7 medidas realizadas para una misma carga de indentación de 200 g. Los resultados obtenidos se recogen en la tabla siguiente.

Tabla 8.6 Valores de microdureza Vickers (H_v).

MUESTRA	C(g)*	H _v (GPa)
CE	200	1,3(6)
GC	200	9,3(2)
CI	200	6,7(1)
GP	200	5,3(2)
CEPr	200	4,6(3)
GCPPr	200	10,8(2)
CIPr	200	7,4(2)
GPPr	200	6,0(1)

*C: carga para la indentación en gramos.

De los resultados presentados en la tabla anterior se pueden observar algunos hechos de interés:

- 1.- Los geles presentan siempre unos valores de microdureza superiores a la vía cerámica.
- 2.- El gel coloidal es la vía que presenta valores más elevados de microdureza.
- 3.- Las muestras con praseodimio presentan mejores propiedades mecánicas (H_v) que las no dopadas.

Los resultados obtenidos están de acuerdo con los valores de densificación microestructurales y fases cristalinas detectadas.

Los geles de acuerdo con su microestructura y su mayor densificación presentan mayor microdureza que la ruta cerámica. En las muestras coloidales con una menor porosidad y con un tamaño de partícula mayor y más definido se obtienen unos valores mayores de microdureza Vickers. En las muestras cerámicas la gran porosidad abierta y la presencia de circona monoclinica en la cerámica sin dopar (CE) explican los valores relativamente bajos en estas muestras.

Es conocido que las propiedades mecánicas de la circona tetragonal son mejores que las de la cúbica. Como se ha comentado en DRX (apartado 8.5.1.1) la presencia de praseodimio favorece la estabilización de la circona cúbica frente a la tetragonal. Por otra parte, las muestras con praseodimio presentan unos valores mayores de microdureza que las muestras sin dopar, en los cuales la fase estabilizada era la circona tetragonal; por tanto, el praseodimio mejora las propiedades mecánicas de la circona cúbica frente a la tetragonal sometidas ambas a procesos de sinterización similares.

8.5.6 PROPIEDADES ELÉCTRICAS.

Se estudio el comportamiento eléctrico del material sinterizado a 1.600 °C/2h mediante la espectroscopía de impedancia compleja en el intervalo de temperaturas 500 °C-900 °C. En las Figuras 8.13 y 8.14 se observa la evolución de la respuesta eléctrica en función de la temperatura de muestras representativas.

En la muestra gel coloidal sin dopar (GC) observamos a bajas frecuencias un arco asociado con una capacidad del orden de nF.cm⁻¹ lo cual indica que este arco es debido a la respuesta de la frontera de grano a menores frecuencias se observa (ver Figura 8.1) una recta asociada a la interfase electrodo-muestra. El arco asociado a la frontera de grano no pasa por el origen, lo cual indica que la ventana de frecuencias no era lo suficientemente amplia como para detectar el semicírculo de altas frecuencias asociado al interior de grano o que este no tiene capacidad de almacenamiento de carga. A partir del punto de corte con el semieje real obtenemos los valores de las resistencias del grano y de la frontera de grano. La aportación resistiva de la frontera de grano es superior a la del interior de grano. Ambas resistencias disminuyen al aumentar la temperatura. El comportamiento eléctrico del sistema, sin considerar la interfase electrodo muestra, se ajusta bien circuito R (RQ).

La muestra coloidal con praseodimio (GCPr) presenta un único arco asociado al interior de grano, no detectándose la aportación resistiva de la frontera de grano. La resistencia obtenida a partir del punto de corte con el semieje real es mayor que en la muestra no dopada. La respuesta eléctrica de la muestra sería la equivalente a la de un circuito (RQ).

En la resina de citratos sin dopar (CI) observamos (ver Figura 8.2) un único arco asociado al interior de grano cuya resistencia disminuye a medida que aumentamos la temperatura. La resistencia asociada al interior de grano es mucho mayor que la que presenta la muestra GC. Este hecho se explica por la presencia de circona monoclinica en la muestra CI. Dicha fase cristalina provoca esta mayor aportación resistiva, la cual es tan grande que puede dominar totalmente la respuesta de impedancia e impedir que se observe la aportación de frontera de grano. El comportamiento eléctrico del circuito se ajusta bien a un circuito (RQ).

La respuesta de la resina de citratos con praseodimio (CIPr) es semejante a la observada en el gel (GCPr). El espectro de impedancia presenta un único arco asociado al interior de grano, no detectándose la aportación resistiva de la frontera de grano. Un circuito (RQ) estaría de acuerdo con la respuesta eléctrica de la muestra.

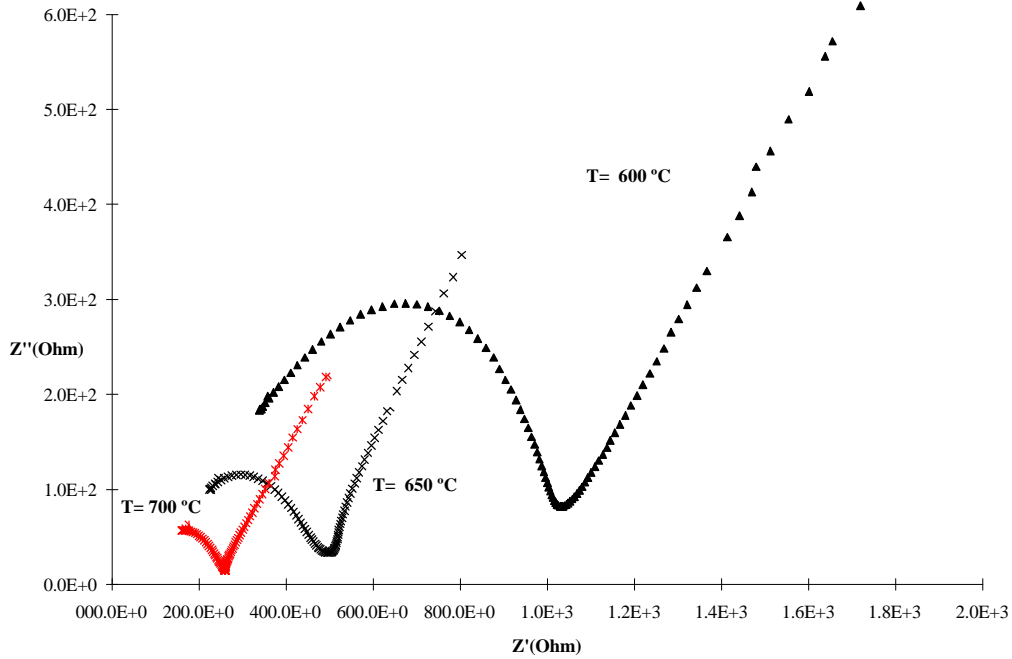


Figura 8.1 Espectro de impedancia compleja de la muestra gel coloidal sin praseodimio (GC) en función de la temperatura. Z' : componente real. Z'' : componente imaginaria.

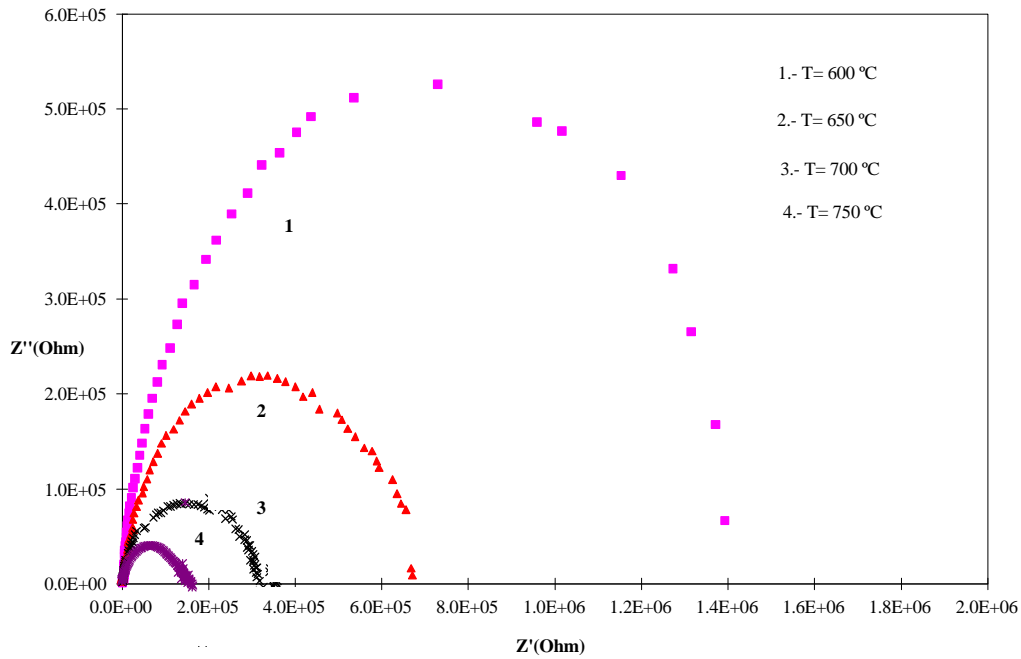


Figura 8.2 Espectro de impedancia compleja de la resina de citratos sin praseodimio (CI) en función de la temperatura. Z' : componente real. Z'' : componente imaginaria.

Se calcularon a partir de las resistencias, tal y como se indica en el apartado 3.9, las energías de activación del interior de grano y de la frontera de grano. Los valores obtenidos son similares a los encontrados en la bibliografía¹⁷: 1,07 eV para el interior de grano y 1,17 eV para la frontera de grano en el gel coloidal (GC).

Los resultados obtenidos nos permiten hacer una serie de consideraciones.

i) Las muestras dopadas tienen una menor resistencia total (mayor conductividad) que las no dopadas.

ii) La presencia de praseodimio en la ruta gel coloidal (GCPr) está relacionado con la existencia de un sólo arco en el diagrama de impedancia compleja asociado al interior de grano, mientras que en la muestra no dopada el espectro presenta un único arco asociado a la frontera de grano. El hecho de que la resina de citratos sin praseodimio (CI) presente una mayor resistencia de grano y que sólo se observe un único arco, a diferencia de lo que ocurre en el coloide (GC), está relacionado con la presencia de circona monoclinica como segunda fase cristalina detectada por DRX. La presencia de dicha fase provoca un aumento de la resistencia del interior de grano que domina todo el espectro no detectándose la aportación de la frontera de grano.

8.6 BIBLIOGRAFÍA.

- ¹ P. Durán, P. Recio y J.R. Rodriguez, “*Low Temperature Phase Equilibria and Ordering in the ZrO₂-rich region of the system ZrO₂-CaO*”, J. Mat. Sci., **22**, 4348-4356, 1987.
- ² F. Capel, P. Durán y J.R. Jurado, “*Caracterización eléctrica de electrolitos sólidos basados en el sistema ZrO₂-Y₂O₃-CaO*”, Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr. **34**, {5-6}, 401-404, 1995.
- ³ R.V. Wilhelm, Jr., D.S. Howarth, “*Iron Oxide Doped Ytria-Stabilized Zirconia Ceramic: Iron Solubility and Electrical Conductivity*”, Am. Ceram. Soc. Bull, **58**, 2, 228, 1979.
- ⁴ M. Jayaratna, M. Yoshimura, S. Somiya, “*Electrical Conductivity of Cr₂O₃-Doped Y₂O₃-Stabilized ZrO₂*”, J. Mat. Sci., **22**, 2011, 1987.
- ⁵ R.M. Slilaty, F. M. B. Marques, “*Electrical conductivity of Ytria Stabilized Zirconia (YSC) doped with transition metals*”, Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr. **35**, {2}, 109-115, 1996 .
- ⁶ M. Hartmanova, F. W. Puolsen, F. Hanic, et al., “*Influence of copper-and-iron-doping on cubic yttria-stabilized zirconia*”, J. Mat. Sci., **29**, 2152-2158, 1994.
- ⁷ V.S. Stubican and J. R. Hellmann, Adv. Ceram., **3**, 25-36, (American Ceramic Society; Columbus, Ohio, 1981).
- ⁸ H.G. Scott. “*Phase relationships in the zirconia-ytria system*”, J. Mater. Sci. **10**, 1527, 1975.
- ⁹ C. Pascual and P. Durán. J. Am. Ceram. Soc., **66**, 23, 1983.
- ¹⁰ I. Cachadiña, J. D. Solieret al, A. Domínguez-Rodríguez, “*Espectroscopía de impedancia de monocristales 4.7 mol % Y-PSZ*”. Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr. **34**, {4}, 391-394, 1995.
- ¹¹ R.C. Garvie, R.H. Hannink, R.T. Pascoe, “*ceramic steel?*”, Nature, vol 258 703-4, (dec. 1975).
- ¹² C.G. Kontoyannis, M. Orkoulou, “*Quantitative determination of the cubic, tetragonal and monoclinic phases un partially stabilized zirconias by Ramann spectroscopy*”, J. Mat. Sci. vol 29, 5316-5320, 1994.
- ¹³ J. Tartaj, J.F. Fernández, C. Moure, and P. Durán, “*Influence of seeding on the crystallization kinetics of air-calcined Y-TZP gel-derived precursors*”, Materials Research Bulletin, **32**, 1525-1533, 1997.
- ¹⁴ C. Barrera-Solano, C.Jiménez-Solís, N. De la Rosa-Fox y L. Esquivias en Third Euroceramics, De. Faenza-Editrice Ibérica, Castellón.
- ¹⁵ M. Yashima, N. Ishizawa, and M. Yoshimura, “*Aplication of an Ion-Packing Model Based on Defect Clusters to Zirconia Solid Solutions: II, Applicability of Vegard’s Law*”, J. Am. Ceram. Soc. **75**, {4}, 1550-57, 1992.

¹⁶ Ingel, R.P.; Lewis, D. “*Lattice parameters and density for Y₂O₃ stabilized zirconia*”, J. Am. Ceram. Soc. **69**, {4}, 325-332, 1986.

¹⁷ Lourdes M. Navarro, “*Preparación y evaluación de materiales compuestos cerámicos basados en ZrO₂-Y₂O₃/Al₂O₃ como electrolitos sólidos en Pilas combustible*”, Tesis Doctoral, Madrid 1994.

9. EFECTO DEL PRASEODIMIO SOBRE Mg-ZrO₂ (ESTABILIZACIÓN-SINTERIZACIÓN SIMULTÁNEA).

9.1 INTRODUCCIÓN.

El MgO como ocurre con otros óxidos como los de calcio e itrio estudiados en los capítulos anteriores, junto con ciertos óxidos “tierras raras”, modifican las temperaturas de transformación y consiguen disminuir el intervalo de temperaturas donde permanecen estables las formas polimórficas cúbica y tetragonal¹. De esta manera podemos encontrar dichas fases a temperatura ambiente.

El magnesio, al igual que los otros cationes entra en la red de la circona formando una disolución sólida. Utilizando el método Rietveld² se han refinado los parámetros reticulares de la circona cúbica dopada con magnesio (12 % molar al igual que la composición del presente estudio). De los valores obtenidos se pudo deducir, que en la forma cúbica el magnesio ocupaba aleatoriamente las posiciones del circonio en la red, alcanzándose la electroneutralidad de cargas por desarrollo del número apropiado de vacantes de oxígeno. Asimismo, pudo observarse como los aniones (O²⁻) se encontraban desplazados de sus posiciones ideales en la estructura de la fluorita para un valor de 0,025a en la dirección {111}, evidenciándose también, o bien la presencia de una pequeña cantidad de fase tetragonal como impureza, o bien la existencia de una ligera distorsión tetragonal.

En el caso de tener como única fase estabilizada la circona cúbica hablamos de Mg-FSZ. Dicha disolución sólida ha recibido un menor estudio dada su inestabilidad que produce una gradual degradación de sus propiedades. En la última década, se ha demostrado que un envejecimiento a 1.100 °C disminuye la reacción de descomposición y simultáneamente mejora la resistencia al choque térmico de circonas parcialmente estabilizadas (Mg-PSZ). Dadas sus mejores propiedades mecánicas^{3,4} estas circonas son más utilizadas para aplicaciones tecnológicas. Por debajo 1.100 °C, las Mg-PSZ pueden ser una mezcla de cinco fases cristalográficas: cúbica (c), tetragonal (t), monoclinica (m), ortorrómbica (o) y Mg₂Zr₅O₁₂, siendo la c, t y m las fases predominantes. El diagrama de fases⁵ muestra un eutéctico aproximadamente a 13,5 % molar a 1.400 °C. La fase cúbica metaestable sufre una descomposición con extensión máxima aproximadamente a 1.200 °C⁶. Se ha estudiado^{7,8} la desestabilización de composiciones por encima y por debajo del eutéctico haciendo énfasis sobre su efecto en las propiedades mecánicas del material.

La mayor actividad en el campo de conductores iónicos de oxígeno está centrada precisamente en circonas estabilizadas debido a que este material es un conductor iónico puro en un amplio intervalo de presiones parciales de oxígeno. La mayor parte de las circonas investigadas en este campo contienen como estabilizantes cationes trivalentes ya que estos inducen a mayores conductividades que los divalentes. Se han realizado relativamente pocas investigaciones sobre propiedades eléctricas con el magnesio como estabilizante. Muccillo y col.^{9,10} ha estudiado el sistema MgO-ZrO₂ mediante la técnica de impedancia compleja, tanto en circona completamente estabilizada como en parcialmente estabilizada, estableciendo una relación entre la descomposición de fase cúbica y las propiedades eléctricas y en general con la microestructura del material.

En las circonas estabilizadas el contenido del dopante determina si se estabiliza la fase tetragonal o cúbica. Las referencias bibliográficas en cuanto al intervalo de contenido de dopante o de temperaturas en el cual aparece la fase metaestable tetragonal o cúbica para el sistema MgO-ZrO₂ no está claro. Kundu y col.¹¹ indican que en un derivado sol-gel de dicho sistema la estructura cristalina detectada en el intervalo de 360 ° a 450 °C era la circonita tetragonal cuando el contenido en magnesio era menor del 3% molar y cúbica para contenidos de MgO mayores. Brett y col.¹² señalan la existencia de fase metaestable tetragonal en el sistema en cuestión después de la descomposición de un oxicloruro de circonilo basado en un gel para contenidos de MgO de 0, 3,26 y 16,4% molar en un intervalo de temperaturas que va desde 300 °C a 800 °C. Livage y col.¹³ indican que cristaliza la circonita cúbica para contenido de MgO menores del 30% molar y c + MgO para contenidos mayores. Incluso la existencia de fase cúbica estable de estequiometría pura ha sido también discutida por otros autores¹⁴. Algunas de las discrepancias que aparecen en la literatura se deben a la incertidumbre en el análisis de las fases. A bajas temperaturas, inmediatamente después de la cristalización del precursor, es difícil distinguir entre las fases cúbica y tetragonal a causa de la amplitud del pico que originan los cristales nanométricos. Domnina y col¹⁵ midieron el coeficiente de expansión térmica en dichas condiciones y llegaron a la conclusión de que se trataba de circonita tetragonal. Las discrepancias en el intervalo de temperaturas en el cual las fases metaestables cúbica y tetragonal aparecen, depende de las diferencias en el tratamiento térmico, de la composición de los precursores y del proceso de descomposición de dichos precursores, obteniendo a veces fases no predichas por el diagrama de fases en determinadas condiciones¹⁶.

La Figura 9.1 muestra el diagrama de fase binario para el sistema MgO-ZrO₂⁵.

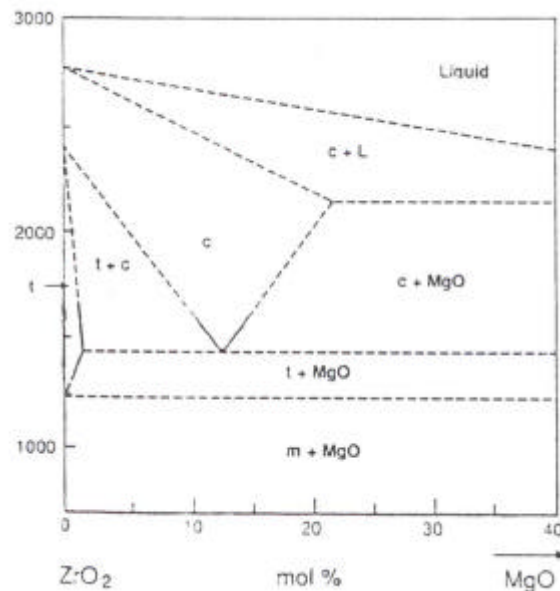


Figura 9.1 Diagrama de fase binario para el sistema MgO-ZrO₂.

Se han realizado relativamente pocos estudios^{17,18} para sistemas ternarios en los cuales se dopa el sistema MgO-ZrO₂ con otro catión. En el presente capítulo se trabajará el sistema binario MgO-ZrO₂ y el ternario MgO- ZrO₂-Pr₂O₃ con el fin estudiar:

1.- la influencia del praseodimio en el sistema MgO-ZrO₂ en cuanto a:

- a) desarrollo de fases cristalinas,
- b) formación o no de disolución sólida,
- c) propiedades mecánicas y eléctricas.

2.- la influencia del método de síntesis en la microestructura del material y su relación con las propiedades del mismo.

Con este propósito se formuló una composición situada dentro del campo de la circona cúbica según el diagrama de fases binario del sistema MgO-ZrO₂ propuesto por C.T. Grain⁵. Se diseñó al igual que en los capítulos 7.2 y 8 un plan de trabajo (ver apartado 9.4) en el que se pretendía la densificación de las muestras a temperaturas relativamente elevadas y tiempos de retención cortos a partir de polvos todavía no estabilizados (estabilización-sinterización simultánea), en los que se han eliminado los residuos que puedan dificultar la densificación.

Las composiciones estudiadas se indican en la Tabla 9.1.

Tabla 9.1 Composiciones estudiadas.

Muestra	Relación molar			% peso		
	ZrO ₂	MgO	Pr ₂ O ₃	ZrO ₂	MgO	Pr ₂ O ₃
A	88	12	--	95,73	4,27	--
B	78	12	5	81,84	4,12	14,04

Referencia: A: muestras sin praseodimio (sin dopar). B: muestra con praseodimio (dopada).

9.2 MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.

Las rutas de síntesis utilizadas en este trabajo son las mismas que las de capítulos anteriores: método cerámico, gel coloidal, resina de citratos y gel polimérico. Se prepararon como se indica en la Tabla 9.1 para cada ruta de síntesis dos muestras: una con praseodimio (dopada) y otra sin praseodimio (sin dopar), lo cual nos permitirá estudiar tanto la influencia de la ruta de síntesis como del praseodimio en el sistema Mg-ZrO₂. En la Tabla 9.2 se indican los precursores utilizados para cada ruta de síntesis. En la Figura 3.3 se esquematiza el procesado general de cada una de las diferentes vías de síntesis. El procesado para el sistema Mg-ZrO₂ es el mismo que para el sistema Ca-ZrO₂, (ver apartado 7.2.2) por lo que no se repetirá a continuación.

Tabla 9.2 Precursores utilizados.

Método	Precursores
CE	ZrO ₂ (baddeleyita,), MgO(Janssen Chimi).
GC	ZrOCl ₂ .8H ₂ O (MercK), Mg(CH ₃ COO) ₂ .4H ₂ O (Panreac) NH ₃ .*
CI	ZrOCl ₂ .8H ₂ O (MercK), Mg(CH ₃ COO) ₂ .H ₂ O (Panreac).**
GP	C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Zr (Fluka***), Mg(CH ₃ COO) ₂ .4H ₂ O (Panreac) (IV).
CEPr	ZrO ₂ (baddeleyita), MgO (Jansen Chimi), Pr ₆ O ₁₁ (Rhone Poulenc).
GCPPr	ZrOCl ₂ .8H ₂ O (Merck), Mg(CH ₃ COO) ₂ .4H ₂ O (Panreac) Pr(CH ₃ COO) ₃ .3H ₂ O (Johnson Matthey), NH ₃ *
CIPr	ZrOCl ₂ .8H ₂ O (MercK), Mg(CH ₃ COO) ₂ .4H ₂ O (Panreac), Pr(CH ₃ COO) ₃ .3H ₂ O (Johnson Matthey).**
GPPr	C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Zr (Fluka***), Mg(CH ₃ COO) ₂ .4H ₂ O (Aldrich), Pr(CH ₃ COO) ₃ .3H ₂ O (Johnson Matthey).(****)

* Agente de precipitación. ** Ácido cítrico de PANREAC. ***Riqueza del 22,3% en circona. (****) El etanol absoluto, la acetilacetona y el ácido nítrico, todos ellos de calidad para análisis fueron suministrados por PANREAC.

Referencia de las muestras: CE= muestra cerámica sin praseodimio; CEPr= muestra cerámica con praseodimio; GC= gel coloidal sin praseodimio; GCPPr= gel coloidal con praseodimio; CI= resina de citratos sin praseodimio; CIPr= resina de citratos con praseodimio; GP= gel polimérico sin praseodimio; GPPr= gel polimérico con praseodimio.

9.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS CRUDAS.

9.3.1 ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL (ATD) Y TERMOGRAVIMÉTRICO (TG).

Al igual que en los capítulos anteriores las muestras crudas fueron analizadas por ATD-TG con el fin de obtener información acerca de la temperatura de cristalización de la circona y de la mayor o menor homogeneidad de las muestras, lo cual nos permitirá diseñar un tratamiento térmico adecuado en función de los objetivos planteados en el apartado 9.1. Los análisis se realizaron en las condiciones indicadas en el apartado 3.3.1. Seguidamente se comentan los aspectos más relevantes de cada una de las muestras.

Los ATD-TG de las muestras preparadas por la vía cerámica son similares. Únicamente un pico endotérmico alrededor de 280 °C relacionado con una ligera pérdida de peso (1%) en el TG asociada al precursor de praseodimio (Pr₆O₁₁) diferencia a la muestra dopada (CEPr) de la no dopada (CE), como ya ha sido comentado en capítulos anteriores. La difracción de RX realizada sobre los residuos de las muestras cerámicas confirmó la presencia de periclase (MgO), circona monoclinica y óxido de praseodimio (Pr₆O₁₁) en la muestra dopada (ver Tabla 9.3)

En los geles coloidales se observan los picos endotérmicos alrededor de 120 °C-180 °C característicos de la eliminación del disolvente (agua), los picos endotérmicos relacionados con pérdida de masa en el TG alrededor de 300 °C asociados a la eliminación de cloruros y el pico exotérmico a 400 °C asociado a la combustión de orgánicos, concretamente al grupo acetato del precursor de magnesio y de praseodimio.

Tanto en la muestra dopada (GCPr) como en la no dopada (GC) se detecta a 520 °C y a 500 °C (ver Figura 9.2) respectivamente, un pico ancho exotérmico (apenas observable en la figura), no asociado a ninguna pérdida de masa en el TG. Estos picos pueden asociarse a la cristalización de la circona cúbica. En la muestra sin praseodimio (GC) se detecta (ver Figura 9.2), a diferencia de GCPr, la circona monoclinica que es polimorfo estable a temperatura ambiente. La detección de la circona monoclinica en el DRX del residuo supone una diferencia respecto de los estudios anteriores en los sistemas Ca-ZrO₂ y Y-ZrO₂ y confirma la inestabilidad de la disolución sólida Mg-ZrO₂ cúbica comentada en la introducción del presente capítulo.

Los ATD-TG de las muestras preparadas mediante la resina de citratos presentan, tal como se observa en la Figura 9.2, semejanzas en cuanto a la eliminación del disolvente, cloruros y grupos orgánicos (acetato) con los geles coloidales, aunque la pérdida de peso reflejada en el TG es ligeramente superior en la resina de citratos como consecuencia de la adición del ácido cítrico (grupo orgánico) característica de esta ruta.

Es de destacar la detección de un pico exotérmico ancho a 545 °C y a 580 °C en CI y CIPr, respectivamente, no relacionados con ninguna pérdida de peso en el TG. En el análisis del DRX se detecta como fase cristalina, al igual que ocurría en los coloides (ver Tabla 9.3), la circona monoclinica en la muestra sin dopar (CI) y circona cúbica en la dopada (CIPr) por lo que los picos a 545 °C en CI y 580 °C en CIPr pueden asociarse a la cristalización de la circona. Como en los coloides, el praseodimio estabiliza el polimorfo de alta temperatura a temperatura ambiente, lo cual no se consigue en la muestra no dopada.

Las muestras preparadas por la vía gel polimérico presentan el pico endotérmico ancho (exageradamente intenso en GPPr) alrededor de 120 °C asociados a la eliminación del disolvente (etanol en este caso). Los picos exotérmicos entre 300 °C y 400 °C relacionados con pérdidas de masa en el TG corresponden a la eliminación de grupos orgánicos (acetilacetatos, acetatos ...), destacando a 390 °C (sobre todo en GP) un pico exotérmico, agudo que no aparecía en las otras rutas de síntesis y que se asocia a la eliminación del n-propóxido de circonio que era el precursor de circonio en esta vía. El pico exotérmico, agudo a 480 °C en el GP y a 520 °C en GPPr no asociados a ninguna pérdida de peso en el TG son atribuibles a la cristalización de la circona monoclinica/cúbica en GP y cúbica en GPPr. Las ligeras pérdidas de peso alrededor de 670 °C estarían relacionadas con la eliminación de carbono residual, dada la gran cantidad de materia orgánica en la ruta polimérica. La DRX del residuo presenta como fase única circona cúbica en la muestra con praseodimio (GPPr) y cúbica más monoclinica en la que no contiene praseodimio (GP) (ver Figura 9.2 y Tabla 9.3).

Los resultados obtenidos nos permiten hacer una serie de consideraciones.

En todas las rutas se detecta un único pico asociado a la cristalización de la circona, lo cual indica que todas las muestras son bastante homogéneas en cuanto a la distribución del magnesio y/o praseodimio. En caso de no estar distribuidos homogéneamente se hubieran obtenido más de un pico en función de los diferentes dominios composicionales de la muestra. Atendiendo a la agudeza de los picos exotérmicos asociados a la cristalización de la circona observamos como la ruta que presenta unos picos más agudos y por tanto una menor variación composicional (mayor homogeneidad) es la ruta polimérica, seguida de la resina de citratos y del gel coloidal con picos menos definidos.

En cuanto a la temperatura de cristalización de la circona observamos como ésta depende de la ruta de síntesis, siendo el gel polimérico el que presenta una temperatura de cristalización menor, seguida por el gel coloidal y la resina de citratos concordando en general con los datos presentados en la bibliografía¹⁹. En este sentido cabría esperar que la reactividad asociada a las muestras siguiera este mismo orden.

La presencia de praseodimio retarda la temperatura de cristalización aunque estabiliza la circona cúbica como fase única. En las muestras no dopadas no se consigue estabilizar el polimorfo de alta temperatura a temperatura ambiente, lo cual concuerda con lo dicho en la introducción (apartado 9.1) acerca de la inestabilidad de la disolución sólida Mg-ZrO₂. En este sentido el praseodimio ejerce un efecto beneficioso (estabiliza el polimorfo de alta temperatura) sobre la disolución sólida objeto de estudio.

Figura 9.1 Curvas ATD de las muestras preparadas por la ruta sol-gel.

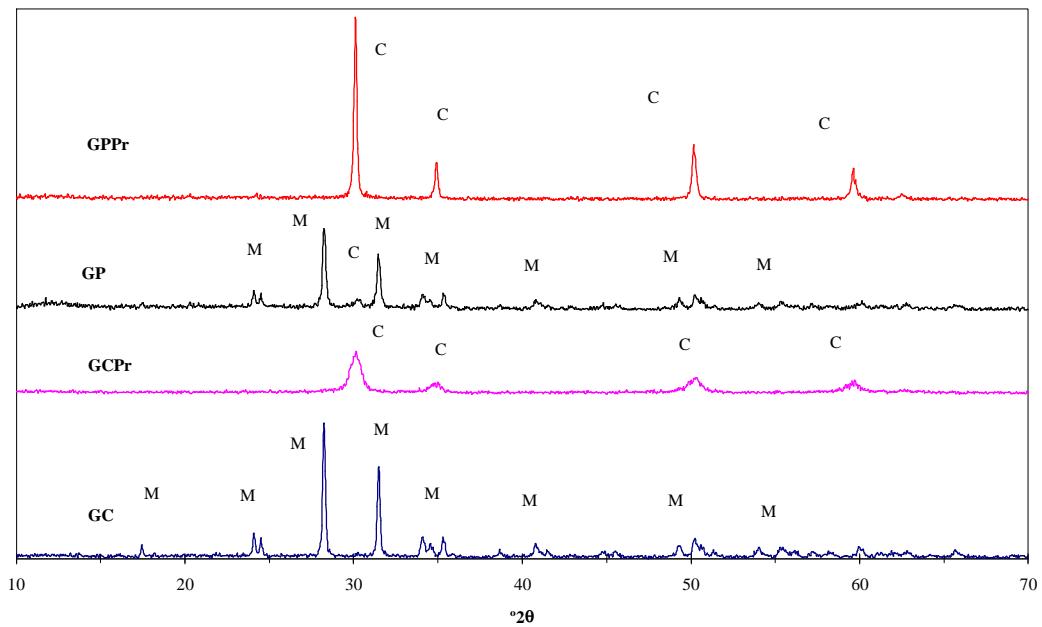
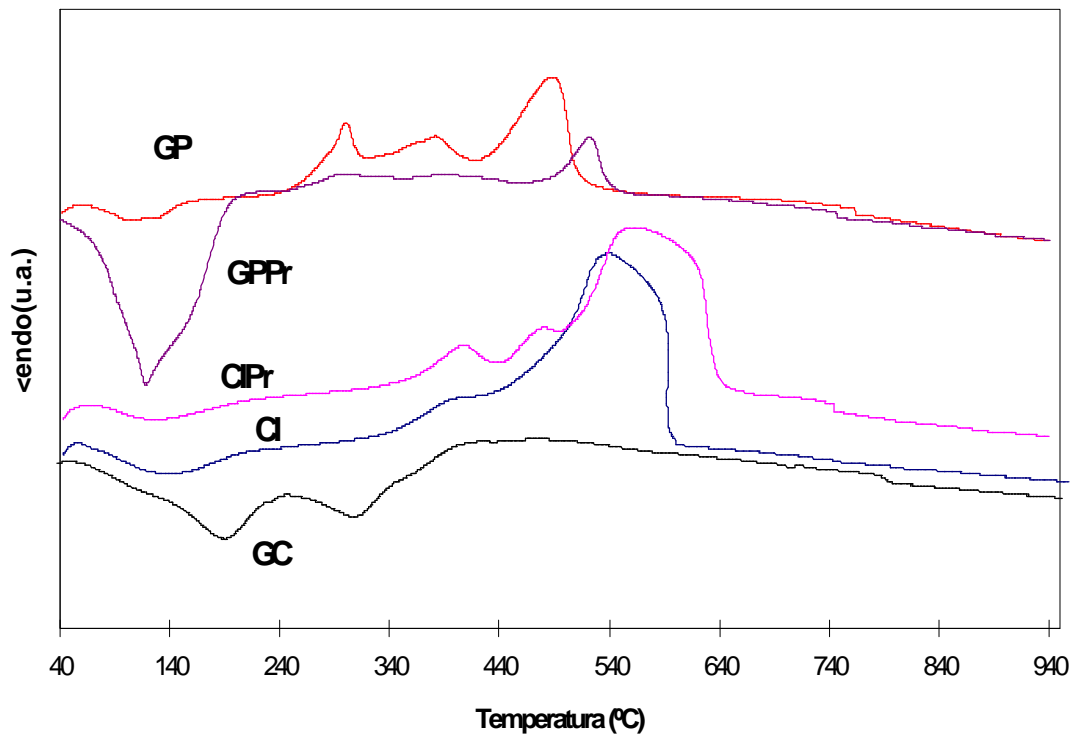


Figura 9.2 Difractogramas de los residuos de muestras representativas analizadas por ATD-TG.

9.3.2 ESPECTROSCOPIA IR.

Se han obtenido los espectros IR de todas las muestras crudas con el fin de analizar la naturaleza de los enlaces presentes y a partir de los mismos explicar los resultados obtenidos después del tratamiento térmico. En este sentido sería interesante el poder asignar bandas a enlaces del tipo -M-R-M-, lo cual no ha sido posible en estudios anteriores, que nos confirmaría la existencia de redes poliméricas en los geles.

En la Figura 9.1 se presentan los espectros de muestras representativas. A partir de ellos podemos hacer las siguientes consideraciones.

Se observa, en todas las muestras crudas excepto en las cerámicas, la banda correspondiente al modo de vibración de alargamiento del enlace O-H (del agua) en torno a los 3.400 cm⁻¹, mientras que la vibración de la molécula de H₂O es la responsable de la banda alrededor de los 1.600 cm⁻¹.

Como es lógico, por los diferentes precursores utilizados, únicamente se aprecian bandas típicas de grupos orgánicos en los geles.

El grupo ácido -CO₂H suele asociarse a una banda alrededor de los 3.000 cm⁻¹, la cual sólo se observa en la vía citratos. La vibración de tensión del enlace carbonilo (C=O) puede asignarse a la banda que aparece en torno a 1560 cm⁻¹.

La vibración asociada al enlace C-C-C y C-H aparece en todas las muestras alrededor de 1.030 y 645 cm⁻¹ respectivamente. Aunque la banda a 645 cm⁻¹ es asignada en muchos casos al grupo ZrO₈.

También únicamente en los geles (Figura 9.1) se presenta una banda alrededor de 1.380 cm⁻¹, asociable al enlace Zr-O⁻ (O⁻ simboliza un ion oxígeno terminal no puente) producido en la hidrólisis del n-próposito de circonio (IV) o del oxiclورو de circonio, y el grupo reticular ZrO₈ asociado a la banda de 620 cm⁻¹.

Las bandas a 749, 496 y 411 cm⁻¹ características de la baddeleyita (Zr-O) se detectaron en todas las muestras cerámicas (ver Figura 9.1).

Los resultados obtenidos nos permiten hacer las siguientes observaciones:

i) Los espectros de las muestras dopadas con praseodimio son muy similares a los de las muestras no dopadas, al igual que ocurría en los sistemas Ca-ZrO₂ y Y-ZrO₂, no apreciándose bandas suficientemente intensas asignables al grupo Pr-O.

ii) El grupo ZrO₈ se detecta sólo en los geles. El entorno químico de este grupo es semejante al que se presenta en la circona tetragonal y cúbica, donde el catión circonio está coordinado a 8 iones O²⁻, por lo tanto cabría pensar que la presencia de este grupo ya en las muestras crudas puede permitir la aparición de la circona estabilizada a menores temperaturas tal y como se detecta en el DRX del residuo en dichas vías.

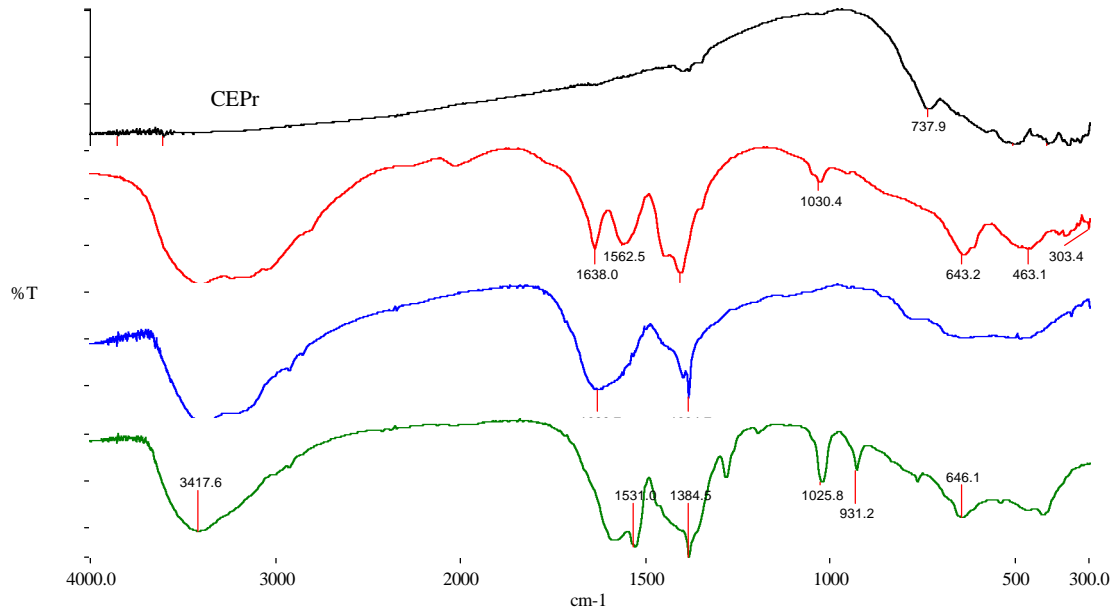


Figura 9.1 Espectros IR de muestras representativas: CEPr, GCP, CI, GP.

9.4 TRATAMIENTO TÉRMICO Y SINTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS.

A partir de la estrategia diseñada, a saber, estabilización-sinterización simultánea, y en función de los resultados obtenidos del análisis térmico ATD-TG, se optó por calcinar las muestras a 500 °C. A esta temperatura no se detectan pérdidas de masa relevantes en el ATD-TG por lo que es previsible que con tiempos de retención largos (12 h) a dicha temperatura se consiga eliminar los residuos (orgánicos, cloruros etc) que pueden dificultar la sinterización. Después de la calcinación a 500 °C/ 12 h el material fue tamizado a 40 µm y prensado uniaxialmente a 250 Kg/cm² en una prensa hidráulica convencional utilizada para la preparación de pastillas de IR. Las pastillas así conformadas fueron sinterizadas a la temperatura correspondiente al campo de formación de la disolución sólida cúbica, en nuestro caso 1.500 °C durante dos horas. Los tratamientos térmicos a 500 °C se realizaron en un horno eléctrico muflado suminsitrado por Carbolite con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Las muestras se dejaron enfriar en el interior del horno. Las muestras fueron sinterizadas en un horno Nanneti de alta temperatura con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

Los polvos calcinados a 500 °C/12 h todavía no han reaccionado (ver apartado 9.5.1.1) por lo que siguiendo el procesado anteriormente descrito se darán simultáneamente, al igual que en los estudios anteriores (apartado 7.2 y 8) los procesos de reacción-sinterización.

9.5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

9.5.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

9.5.1.1 *Determinación de fases cristalinas.*

Se caracterizaron por DRX los polvos presinterizados calcinados a 500 °C/12 h así como las pastillas sinterizadas a 1.500 °C/2 h tal y como se describe en el apartado 3.5.1.1. Los resultados obtenidos vienen reflejados en la Tabla 9.3.

En las muestras crudas cerámicas se detectan los picos característicos de los precursores utilizados, a saber, baddeleyita, óxido de magnesio y, en su caso, óxido de praseodimio. Los geles no presentan ninguna fase cristalina, excepto el gel coloidal, en el cual se detecta el cloruro amónico; dicha fase se forma como consecuencia de la desestabilización con amoníaco de la disolución de precursores según se indica en el apartado de síntesis.

En las muestras calcinadas a 500 °C/12 h se observa (ver Figura 9.1) una clara diferencia entre la ruta cerámica y los geles. Las muestras cerámicas no sufren variación apreciable respecto de las muestras crudas, mientras que en todos los geles se detectan unos picos anchos característicos de la circona a partir de los cuales es difícil distinguir la fase cúbica de la tetragonal. Siguiendo el mismo criterio que en estudios anteriores y de acuerdo con la bibliografía²⁰ a esta circona se la identifica con circona tetragonal (circona estabilizada a partir de estados amorfos y con tamaño de partícula inferior a 30 nm que es el tamaño a partir del cual se produce la transición martensítica t→m).

Estos picos poco definidos detectados a 500 °C/12 h son más estrechos y de mayor intensidad, mayor desarrollo de fase cristalina, en las muestras sin praseodimio, siendo la vía citratos (CI) la que presenta estas características de manera más acusada. Estos resultados concuerdan con lo observado en ATD-TG cuyos resultados indicaban una mayor reactividad (menor temperatura de cristalización) de la circona en las muestras sin dopar aunque la fase detectada en el análisis del residuo era la circona monoclinica.

En las muestras una vez sinterizadas a 1.500 °C/2 h se observa una clara diferencia entre la ruta cerámica y los geles (ver Figura 9.1), en estos últimos hay un mayor desarrollo de la circona cúbica como fase cristalina predominante en las muestras sin praseodimio y como fase única en las muestras con praseodimio (en la cerámica se detecta además MgO).

Respecto a la influencia del praseodimio la Tabla 9.3 muestra unos resultados semejantes a los obtenidos en la caracterización por difracción de rayos X de los restos del análisis termogravimétrico (TG). Las muestras con praseodimio presentaban una clara diferencia respecto de las muestras sin dopar. En los geles que contenían praseodimio, se estabilizaba la circona cúbica como fase única (FSZ). En las muestras sin praseodimio se detectaba además de la circona cúbica, como fase predominante, la circona monoclinica; excepción hecha de la vía gel coloidal donde en ambos casos se detectaba como fase única la circona cúbica.

Dicha influencia del praseodimio se detecta también en las vías cerámicas ya que en la muestra que contiene praseodimio aparece como fase predominante la circona cúbica, mientras que en la no dopada es la monoclinica la fase mayoritaria

De todo lo comentado anteriormente se pueden realizar una serie de consideraciones:

i) Los geles presentan una mayor reactividad que la ruta cerámica en cuanto a que desarrollan en mayor grado la circona cúbica como fase cristalina estabilizada.

ii) El praseodimio favorece la estabilización de la circona cúbica frente a las muestras no dopadas.

iii) La ruta gel coloidal sin dopar (GC) es la que presenta una mejor reactividad entre las muestras sin praseodimio, presentado como fase única la circona cúbica (FSZ).

Tabla 9.3 Difracción de RX.

MUESTRA	Residuo ATD-TG	POLVOS CRUDOS	POLVOS 500 °C/12h	SINTERIZADO 1.500 °C/2h
CE	M(mf),Mg(md) b	M(mf),Mg(d) b	M(mf),Mg(d) b	M(mf),C(d) Mg(md) b
GC	M (mf) b	N(f) b	T(d) b	C(mf) b
CI	M (mf) b	A b	T(d) b	C(mf),M(d) b
GP	M(f),C(md) b	A b	T(d) n	C(mf),M(md) b
CEPr	M(mf), Pr(md) Mg(md) g	M(mf),Mg(d) Pr(md) m	M(mf),Mg(d) Pr(md) m	C(mf), Mg(md) a
GCPr	C(m) a	N(f) v	T(md) a	C(mf) a
CIPr	C(f) a	A v	T(md) a	C(mf) a
GPPr	C(mf) a	A a	T(md) g	C(mf) a

Fases cristalinas: A (Amorfo), M (circona monoclinica), T (circona tetragonal), C (circona cubica), Pr (Pr₆O₁₁), Mg (MgO), N (NH₄Cl). **Intensidad de picos:** mf (muy fuerte), f (fuerte), m (medio), d (débil), md (muy débil). **Color de las muestras:** a (amarillo), b (blanco), g (gris), v (verde), m (marrón).

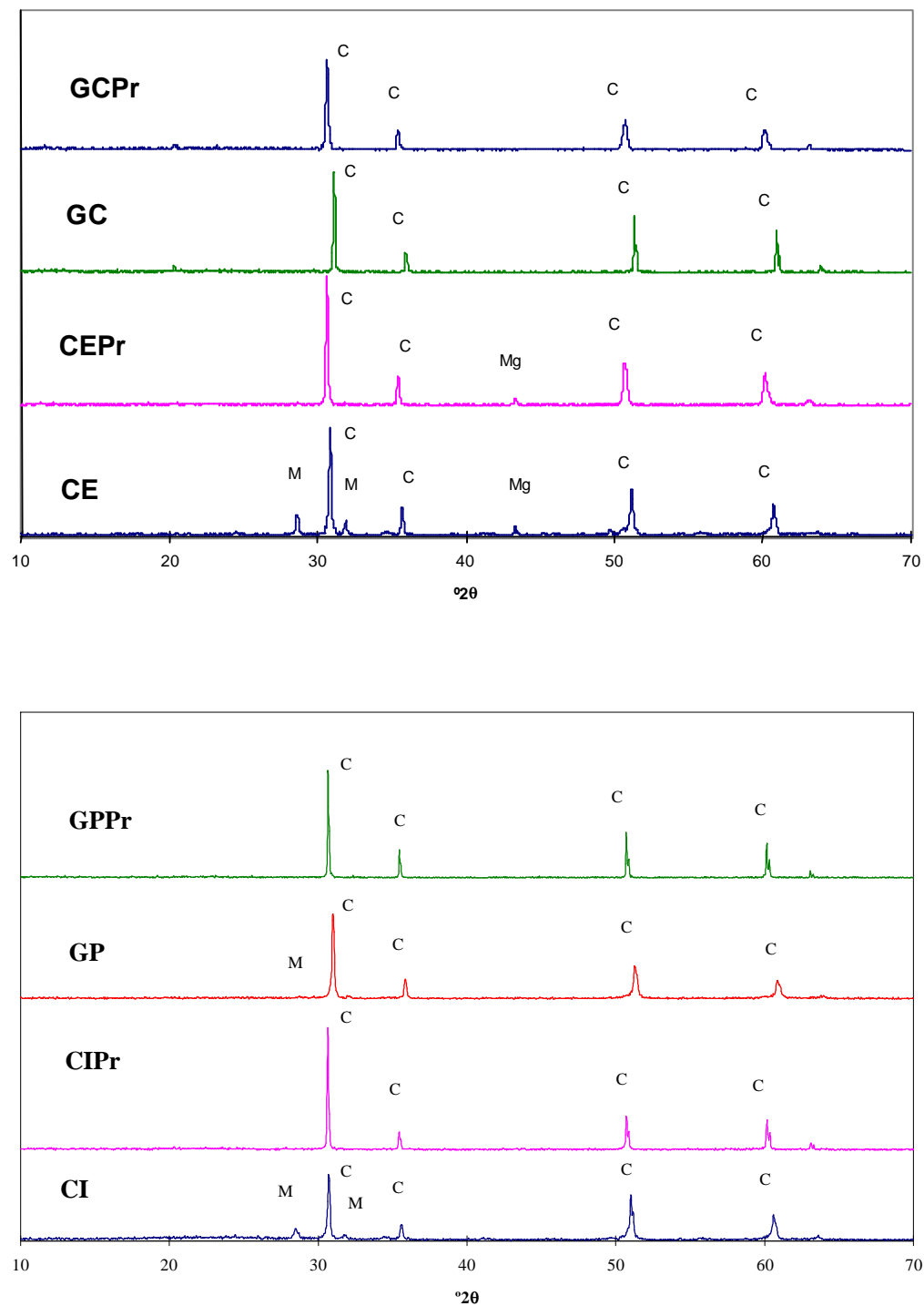


Figura 9.1 Difractogramas de todas las muestras. Pastillas sinterizadas a 1.500 °C/ 2 h. Fases cristalinas: M (circona monoclinica), C (circona cúbica), Mg (MgO).

9.5.1.2 Medidas de parámetros reticulares.

Con el objetivo de estudiar la posible entrada del praseodimio como disolución sólida en la red de Mg-ZrO₂ se obtuvieron medidas de los parámetros reticulares de la circona cúbica de las diferentes muestras tal y como se describe en el apartado 3.5.1.4.1. A partir de los resultados de la Tabla 9.4 podemos observar como las muestras con praseodimio presentan unos parámetros reticulares mayores que los asociados a la circona cúbica (ficha ASTM 27-997) y que los obtenidos para las muestras sin dopar.

Tabla 9.4 Medida de parámetros reticulares.

Muestra	a=b=c(Å)	V(Å³)
ASTM 27-997 cúbica ZrO ₂	5,09	131,9
CE	5,081(2)	131,2(2)
GC	5,083(2)	131,3(2)
CI	5,084(2)	131,4(2)
GP	5,08(2)	131,1(2)
CEPr	5,129(2)	134,9(2)
GCPr	5,139(1)	135,72(7)
CIPr	5,132(2)	135,2(2)
GPPr	5,133(1)	135,24(8)

Las muestras sin dopar presentan un valor que concuerda con los que aparecen en la bibliografía para esta disolución sólida con la misma riqueza en MgO^{21,2}. La disminución del parámetro reticular con la entrada en la red de un catión, el Mg⁺², de mayor tamaño que el circonio ($r(\text{Mg}^{+2}) = 0,90 \text{ \AA}$ frente a $r(\text{Zr}^{+4}) = 0,84 \text{ \AA}$ para índice de coordinación 8) es explicado de diferentes maneras en la bibliografía. Así D.J. Kim²² justifica esta disminución en función del llamado radio crítico r_c (radio de un catión que no produjera ninguna modificación en los parámetros reticulares de la circona al entrar en disolución sólida) para cationes divalentes, indicando que el magnesio tiene un radio menor que el r_c y que por tanto disminuye los parámetros de red. Otros autores²³ explican esta variación atendiendo a la estructura local del catión. El hecho de tener el Mg⁺² un radio mayor que el Zr⁺⁴ provoca que las vacantes aniónicas se asocien al circonio y esto produce una disminución de los parámetros reticulares.

El hecho de que las muestras con praseodimio presenten un volumen de celda unidad mayor hace pensar en la entrada del praseodimio en la red de la circona

estabilizada igual que ocurría en los sistemas Ca-ZrO₂ y Y-ZrO₂. Este aumento se explicaría al igual que en los otros sistemas por el mayor radio iónico del praseodimio respecto del circonio (1,14 Å para Pr⁺³ y 0,99 Å para el Pr⁺⁴ frente al 0,84 Å del Zr⁺⁴ según Shanon y Prewit para índice de coordinación 8).

El hecho de obtener valores de parámetros reticulares en las muestras dopadas ligeramente inferiores a los obtenidos en los sistemas Ca-ZrO₂ y Y-ZrO₂ (ver 7.19 y tabla 8.7) concuerda con el menor radio del Mg⁺² (0,90 Å) frente al Ca⁺² (1,12 Å) y al Y⁺³ (1,02 Å).

Los resultados obtenidos indican que el praseodimio entra en la red de la circona estabilizada con magnesio como disolución sólida.

9.5.2 MEDIDAS DE DENSIDAD.

Según se describe en el apartado 3.7 se realizaron las medidas de la densidad de las pastillas sinterizadas a 1.500 °C/ 2h, y se calcularon posteriormente los porcentajes de densidad teórica de las muestras. En la tabla siguiente se muestran los valores de densidad obtenidos experimentalmente, así como los porcentajes de densificación alcanzados.

Tabla 9.5 Medidas de densidad (g/cm³) y densificación.

MUESTRA	ρ Teórica	ρ_m Experimental	d (%)
CE	5,73	5,25	92
GC	5,73	5,30	93
CI	5,72	5,37	94
GP	5,74	5,25	92
CEPr	5,78	5,30	91
GCPPr	5,75	5,30	92
CIPr	5,77	5,45	95
GPPr	5,77	5,25	91

ρ : densidad, ρ_m : densidad obtenida como media de 4 valores, **d**: densificación en porcentaje.

Los resultados indican unos valores de densificación relativamente bajos que oscilan entre un 91 y un 95 %, que no lo son tanto atendiendo a la simplicidad de procesado y prensado utilizado, que permite estudiar el efecto del método de síntesis y la influencia del praseodimio sobre la reacción y sinterización, evitando modificaciones de particulado y prensados que pueden uniformizar comportamientos.

Estas densificaciones en torno al 92% indica que en todas las muestras, a diferencia de lo que ocurría en estudios anteriores (ver Tabla 7.20 y Tabla 8.8), se ha cubierto la etapa intermedia del proceso de sinterización.

No se observan diferencias significativas entre las muestras cerámicas y los geles ni entre las muestras dopadas con praseodimio y las no dopadas. La presencia de circona monoclinica en las muestras sin dopar, parece influir poco en los valores de densidad obtenidos. Las pequeñas diferencias entre los diferentes métodos de síntesis está relacionado con la características particulares del procesado, precursores utilizados etc.,. La vía de síntesis que presenta unos mayores valores de densificación es, tanto en las muestras con praseodimio como en las muestras que no lo contienen, la resina de citratos. Las muestras cerámicas son las que peor densifican.

En función de los resultados obtenidos se pueden sacar las siguientes conclusiones:

(i) En la densificación no influye, de manera significativa, la presencia o no de praseodimio.

(ii) Las diferencias entre las diferentes vías de síntesis no superan en ningún caso el 4%. Densifican mejor, de manera general, los geles que las muestras cerámicas. La vía resina de citratos (CI y CIPr) es la ruta que presenta una mayor densificación.

9.5.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA (MEB-AXDE).

Siguiendo la misma estrategia que en los capítulos 7 y 8, se analizaron por microscopía electrónica tanto los polvos crudos como los precalcificados a 500 °C/12 h para obtener información acerca del tamaño y forma de las partículas, la formación de aglomerados, el carácter/aspecto de los mismos, el tamaño y su distribución, la forma de los mismos, la existencia de puentes líquidos etc., que puedan explicar las densificaciones obtenidas.

Al igual que ocurría en los sistemas Ca-ZrO₂ y Y-ZrO₂ las muestras cerámicas presentan un aspecto que difiere bastante del observado en los polvos de geles presinterizados.

En los geles crudos se observan agregados monolíticos de forma irregular, con tamaños entre 1-5 µm en los que no se distingue el tamaño de partícula. Los polvos crudos cerámicos se observan aglomerados de forma redonda y tamaño entre 1-10 µm, existiendo partículas de menor tamaño 0,5 µm de ZrO₂ y de Pr₂O₃ (en la dopada) situadas sobre los aglomerados grandes (ver Figura 9.1).

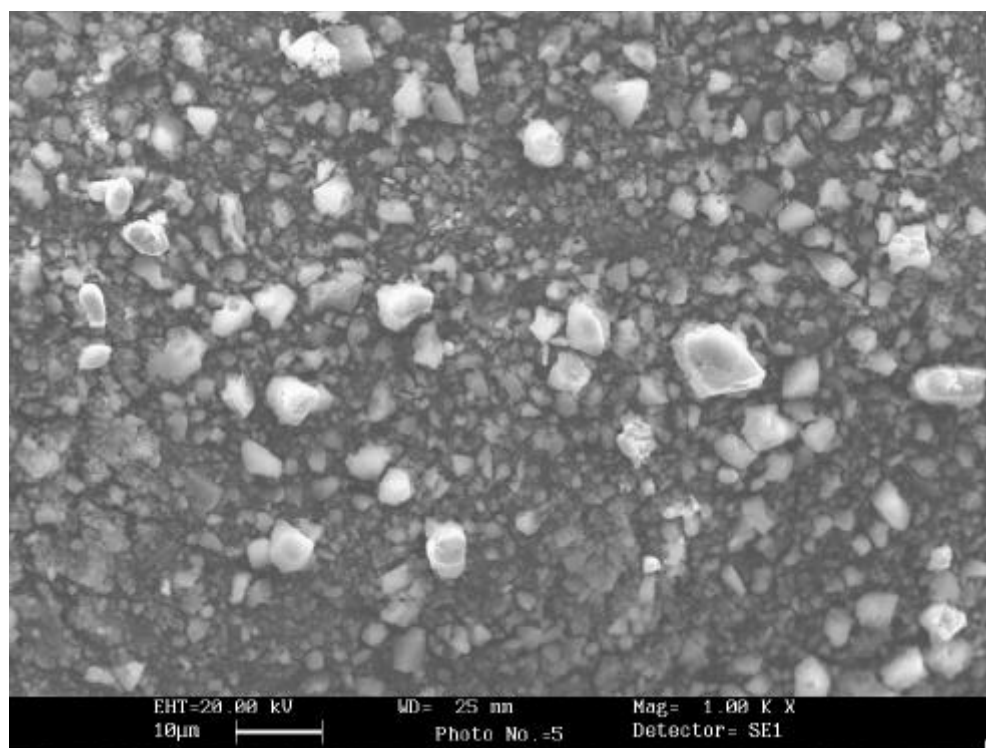
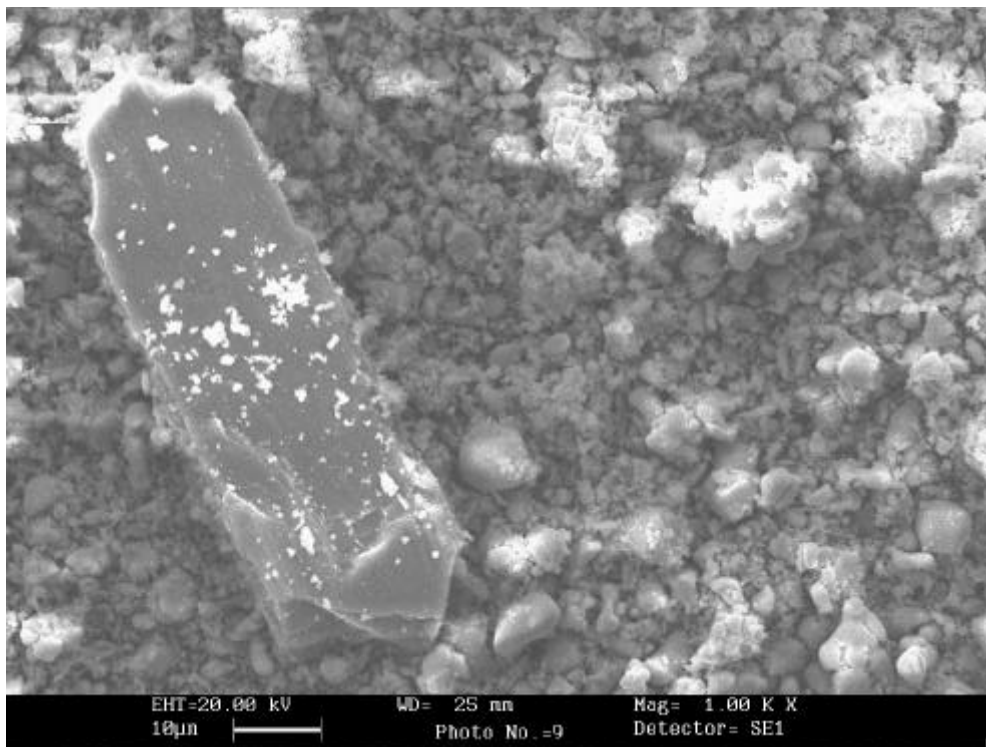


Figura 9.1 Micrografía MEB de polvos crudos de muestras representativas. Arriba: muestra cerámica con praseodimio (CEPr). Abajo: resina de citratros sin dopar (CI).

Los geles calcinados a 500 °C se caracterizan por una distribución homogénea (ver Figura 9.2) de sus componentes y por la presencia de aglomerados monolíticos de tamaño de partícula indiscernible y de tamaño relativamente alto (entre 5-20 μm en citratos y 2-40 μm en GPr) (ver Figura 9.3). Se detecta la existencia de cloruros, distribuidos homogéneamente en la superficie de los aglomerados, tal y como se observa en la Figura 9.2, como residuo no eliminado en estos polvos, a excepción de la muestra GPr, ya que durante el procesado fue la única ruta en la que no se introdujeron los mismos.

Los polvos cerámicos calcinados a 500 °C mantienen una alta heterogeneidad detectándose aglomerados de MgO (3 μm), de Pr₂O₃ de menor tamaño, y otros de mayor tamaño (entre 1-10 μm) de ZrO₂ formados por partículas discernibles de circona menores de 1 μm (ver Figura 9.4).

Las diferencias observadas en los polvos presinterizados explican las diferente sinterizabilidad. Los grandes aglomerados monolíticos observados en los geles con un tamaño de partícula nanométrico producen una sinterización mejor que en las muestras cerámicas que presentan una total desagregación de los precursores con tamaños relativamente altos.

En los geles el fenómeno de la sinterización no presenta diferencias tan grandes como ocurre respecto de las muestras cerámicas. La mayor distribución de tamaños del gel polimérico respecto del resto de geles explicaría las pequeñas diferencias en la sinterización.

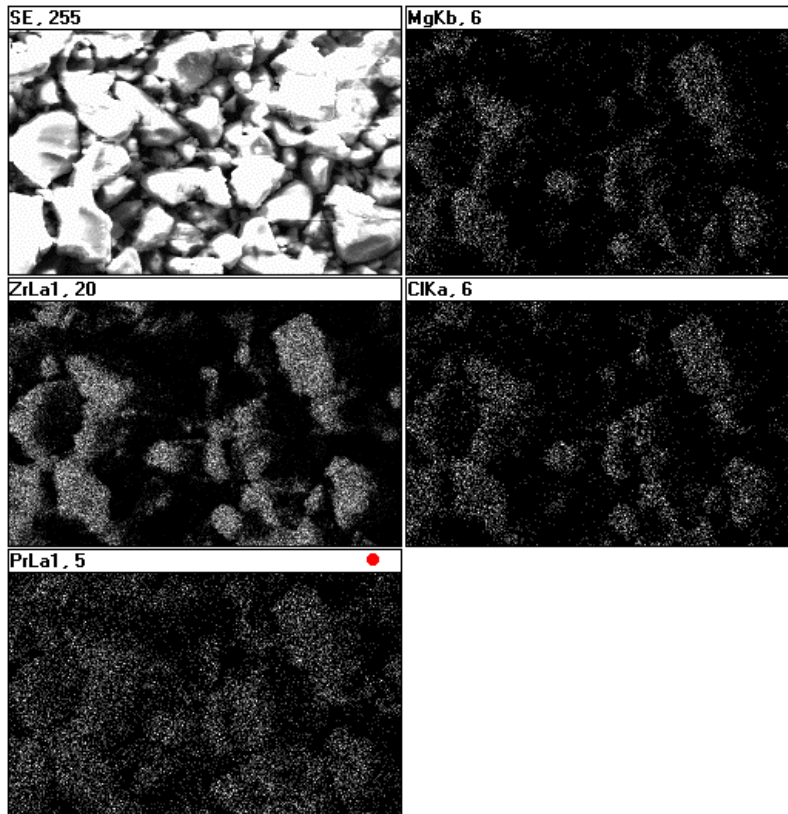


Figura 9.2 Mapa de contenido obtenido del microanálisis AXDE para la muestra CIPr calcinada a 500 °C.

9.- EFECTO DEL PRASEODIMIO SOBRE Mg-ZrO₂.

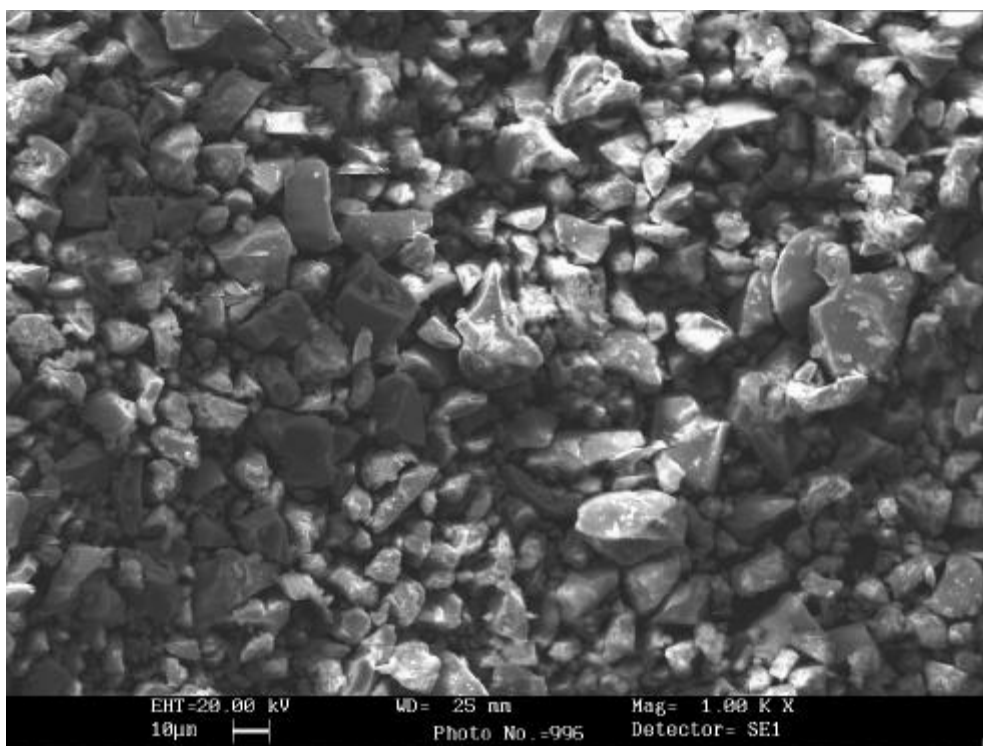
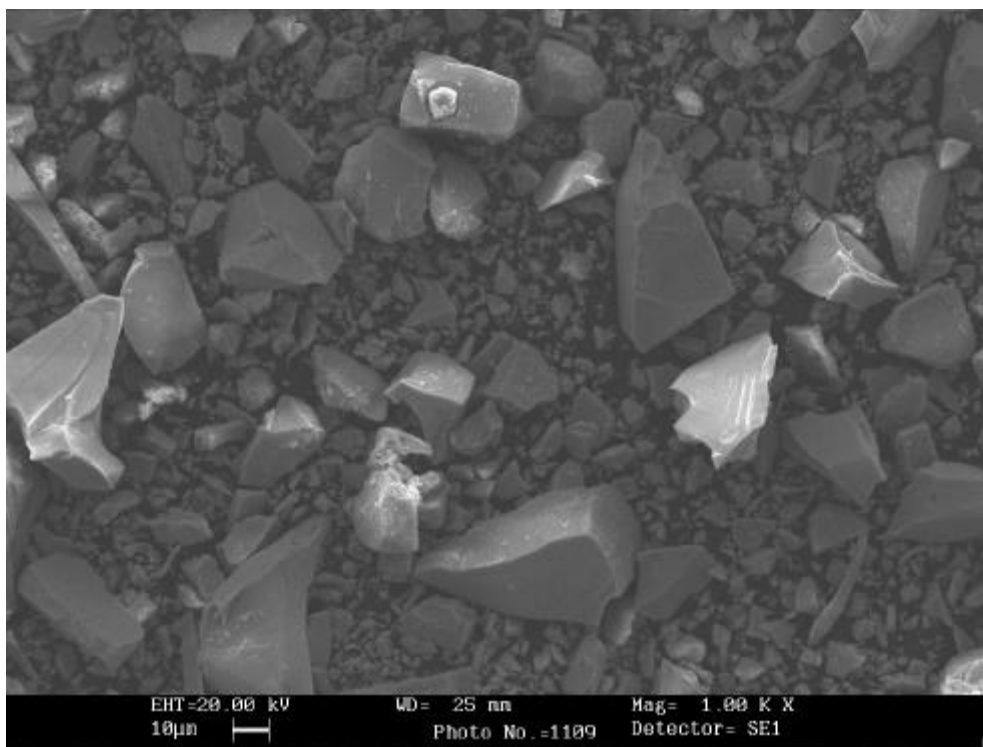


Figura 9.3 Arriba: Micrografía MEB del gel polimérico con praseodimio (GPr) calcinada a 500 °C/12 h. Abajo: Micrografía MEB de la resina de citratos dopada (CIPr) calcinada a 500 °C/12 h.

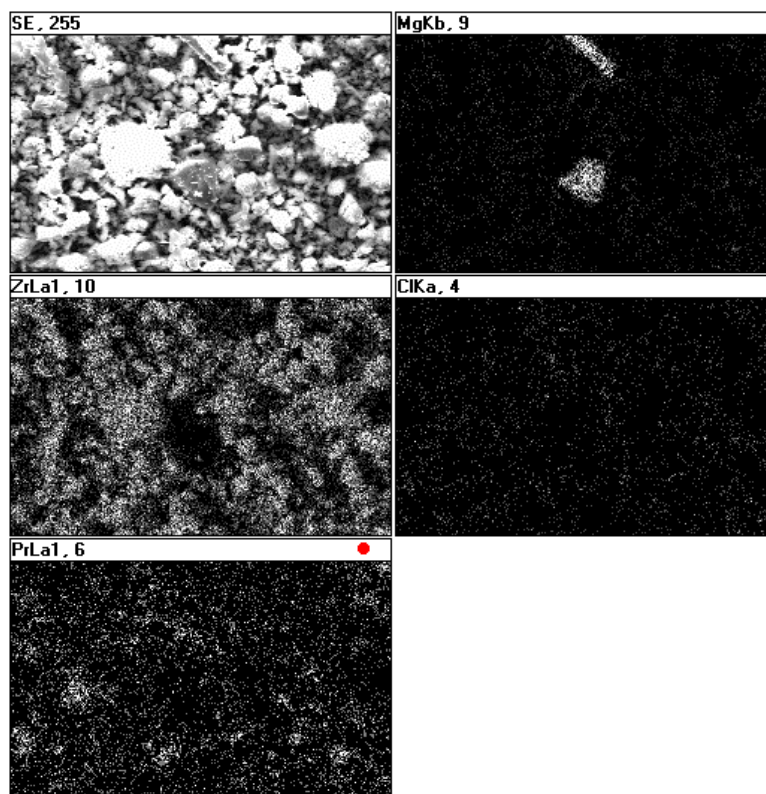
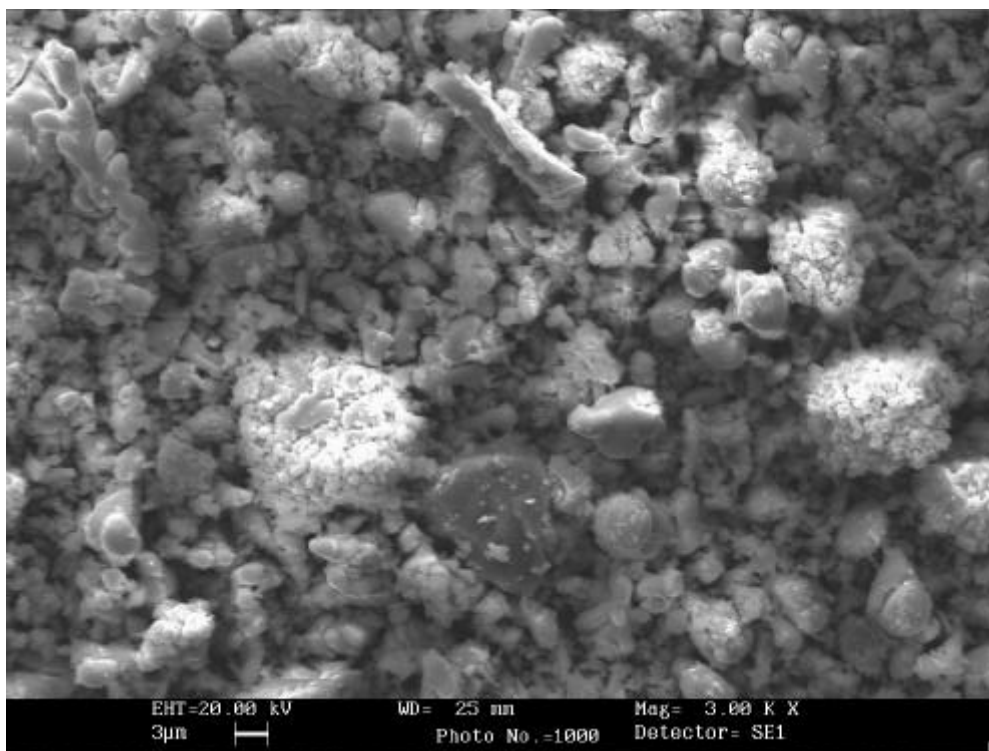


Figura 9.4 Arriba: Micrografía MEB de la muestra cerámica con praseodimio (CEPr) calcinada a 500 °C/12 h. Abajo: mapa de contenido obtenido del microanálisis AXDE para la muestra CEPr calcinada a 500 °C/12 h.

Las muestras sinterizadas a 1.500 °C/2 h y colocadas en una matriz epoxi fueron caracterizadas por microscopía electrónica de barrido y microanálisis de energías dispersivas de rayos X (MEB/AXDE), con el equipo y metodología descritos en el apartado 3.5.3.2.

En la Figura 9.5 y Figura 9.6 se presentan micrografías MEB de muestras representativas. En las mismas se constata las diferencias existentes en la microestructura de las diferentes muestras, si bien las diferencias entre las muestras cerámicas y los geles son más acusadas, tal y como se observa en la Figura 9.5.

Las cerámicas presentan una alta porosidad abierta con tamaño de grano de 5 µm. En estas muestras encontramos dos tipos de poros: poros grandes cuyo tamaño varía entre 15-40 µm y abundante microporos de tamaño comprendido entre 3-5 µm formando canales de porosidad resultado de la etapa intermedia del proceso de densificación.

Los geles coloidales (ver Figura 9.6), el gel polimérico y en particular la resina de citratos (ver Figura 9.5) presentan una porosidad cerrada cuyo tamaño de poro oscila entre 2-3 µm y un tamaño de grano difícil de determinar y que está en torno a las 3 µm.

Estas microestructuras concuerdan, en los geles, con los valores de densificación presentados en la Tabla 9.5, a saber, porosidad relativamente pequeña, con poros cerrados que indican que se ha superado la etapa intermedia del proceso de densificación (valores entorno al 92% mayores). La aparente discrepancia de las muestras cerámicas con densificaciones alrededor del 92% semejantes a los geles se explica por el tipo de porosidad que presentan las muestras. Los grandes canales de porosidad abierta permiten, al calcular la densidad mediante el método de Arquímedes sumergiendo las pastillas en agua (apartado 3.7), que el agua penetre por dichos canales de porosidad y así se obtengan unos valores de densidad y en consecuencia valores de densificación, que no se ajusta a la microestructura observada por MEB. Este no ocurre en los geles porque al tener una porosidad cerrada el agua no penetra por los poros y los valores de densidad se ajustan mejor a los “reales”.

Para comprobar la mayor o menor homogeneidad química de las muestras, se realizaron microanálisis globales por AXDE de las muestras sinterizadas. En la Figura 9.7 se presentan los mapas de contenido AXDE de muestras representativas (CE, GPPr) observándose una clara diferencia entre las muestras cerámicas y los geles: las primeras se caracterizan, al igual que ocurría en los polvos presinterizados, por una clara heterogeneidad química con zonas ricas en magnesio, lo cual está relacionado con la presencia de MgO detectado por DRX, mientras que en los geles cabe destacar la distribución homogénea de todos los componentes (magnesio, circonio y praseodimio).

9.- EFECTO DEL PRASEODIMIO SOBRE Mg-ZrO₂.

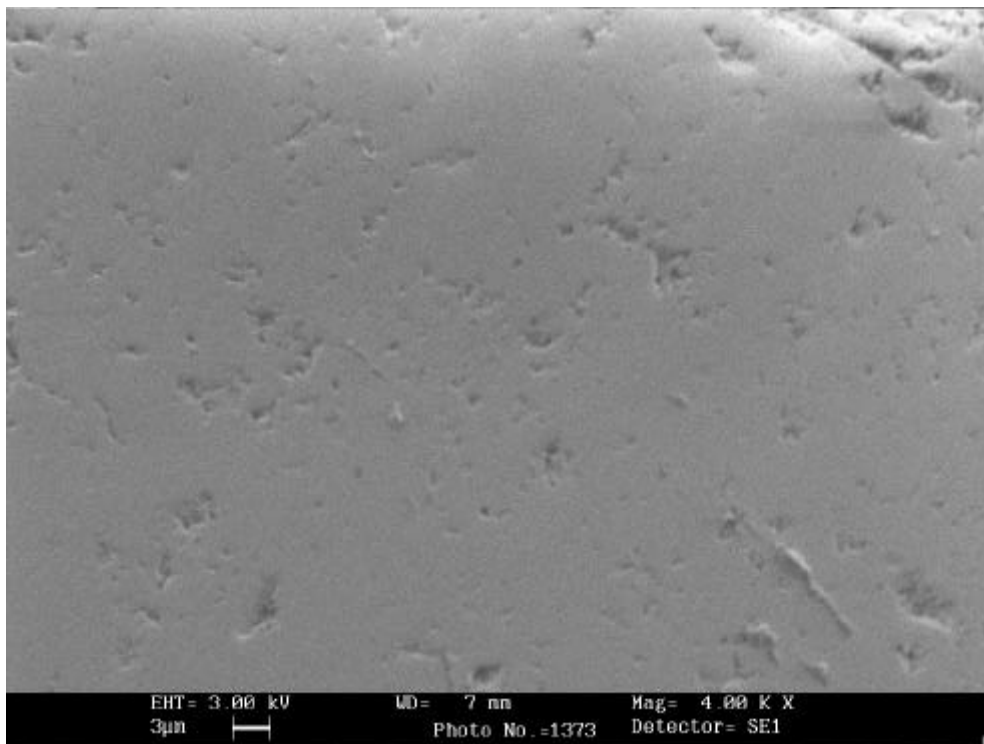
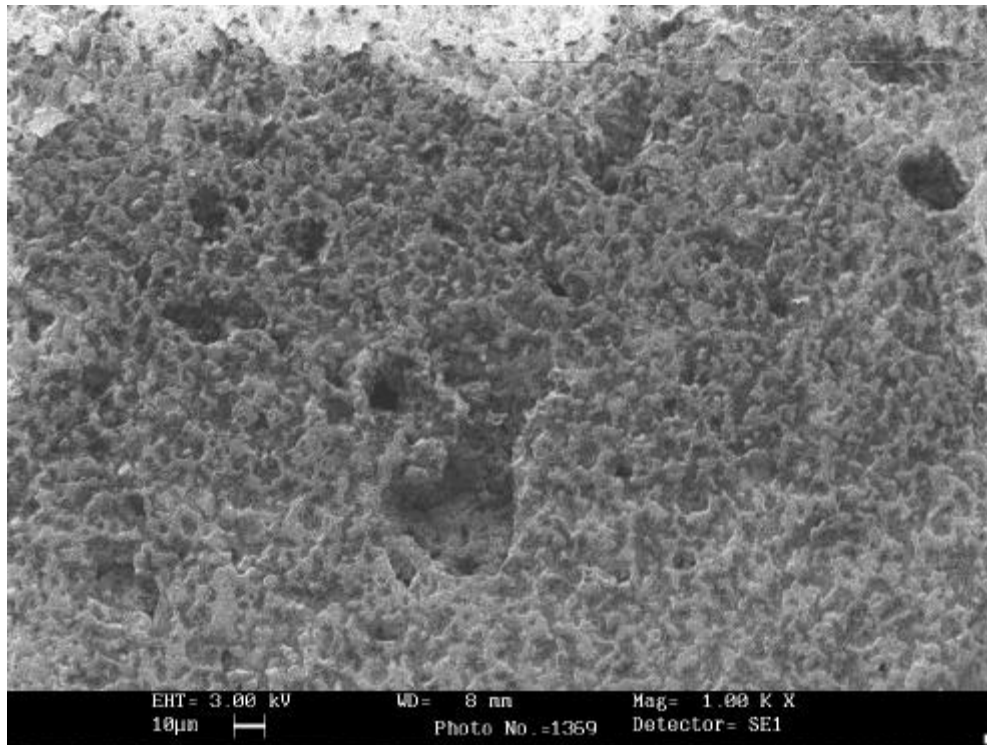


Figura 9.5 Micrografía MEB de muestras sinterizadas a 1.500 °C/2 h. Arriba: muestra cerámica dopada (CEPr). Abajo: resina de citratos sin dopar (CI).

9.- EFECTO DEL PRASEODIMIO SOBRE Mg-ZrO₂.

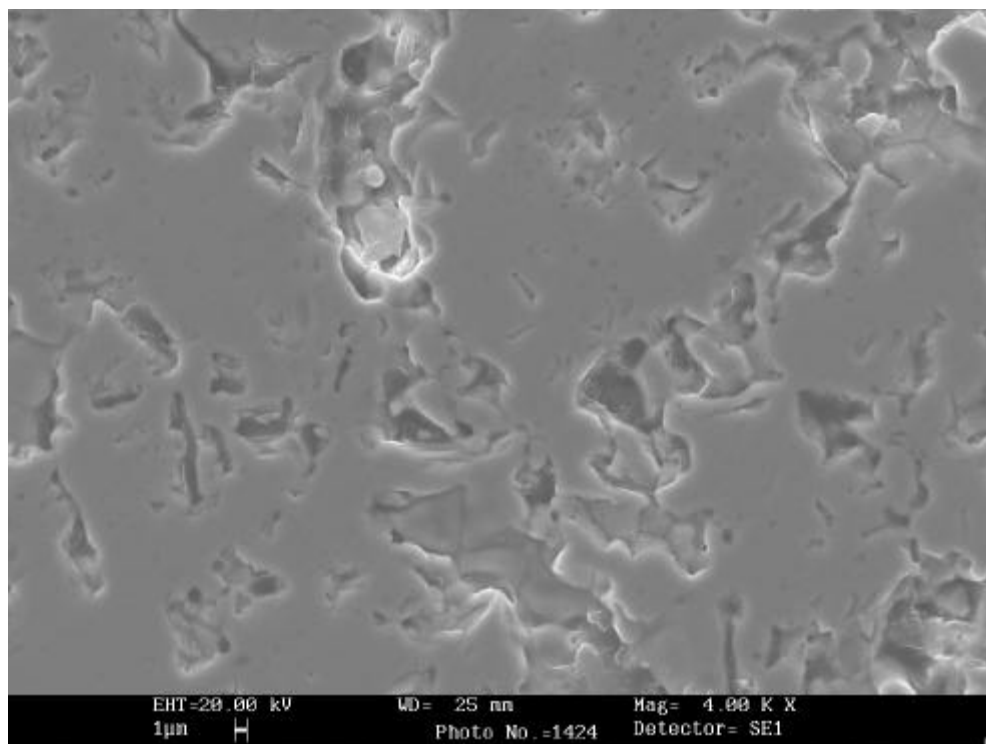


Figura 9.6 Micrografías MEB de la muestra gel coloidal sin praseodimio (GC) sinterizada a 1.500 °C/2 h.

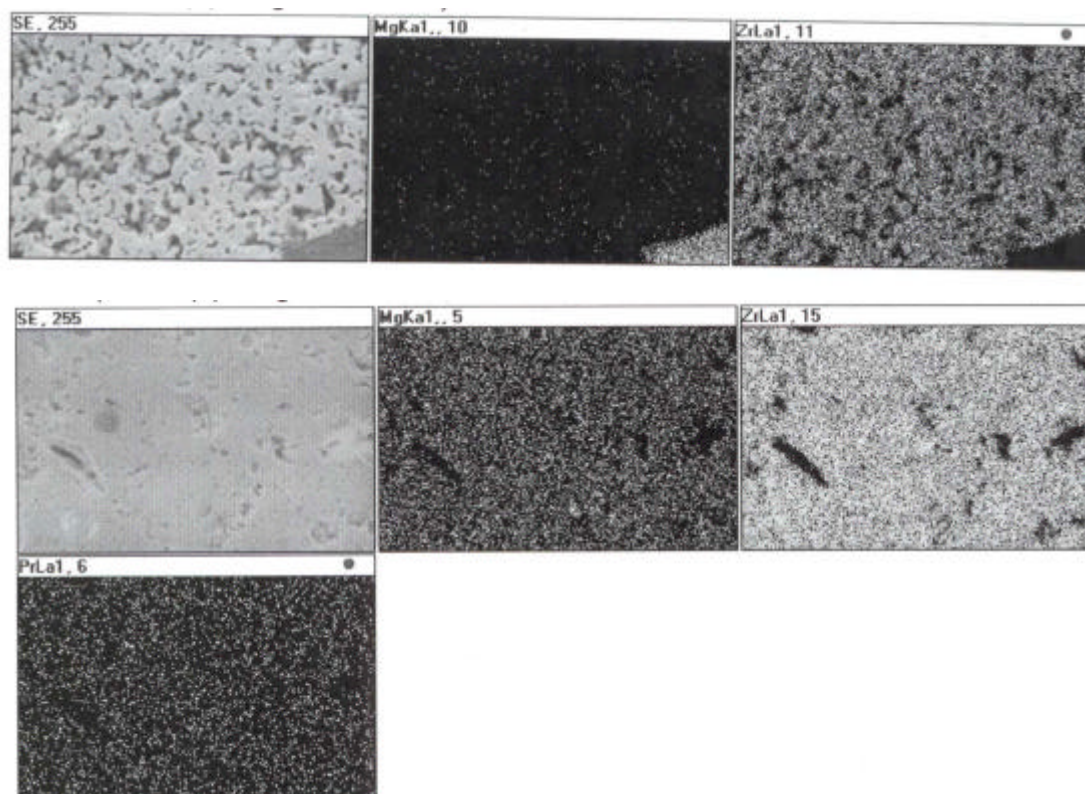


Figura 9.7 Mapas de contenido obtenidos del microanálisis AXDE en pastillas sinterizadas a 1.500 °C/2 h. Arriba: muestra cerámica sin dopar (CE). Abajo: gel polimérico con praseodimio (GPr).

Los resultados obtenidos de microscopía electrónica comentados anteriormente no permiten afirmar lo siguiente:

i) En la microestructura influye, como era previsible, de manera significativa la ruta de síntesis. La diferencia es más acusada en la vía cerámica respecto de los geles que entre los geles. Dicha microestructura explica las diferentes densificaciones. Los geles con porosidad cerrada densifican mejor que las muestras cerámicas con una gran porosidad abierta.

ii) El praseodimio se distribuye homogéneamente por toda la muestra, esto junto con los resultados de DRX (determinación de fases cristalinas y parámetros reticulares), nos permite afirmar que el praseodimio entra en la red de la circonita estabilizada con magnesio. Los resultados del microanálisis parecen indicar que todo el praseodimio entraría en dicha red, al no detectarse segregación alguna de dicho elemento.

9.5.4 MEDIDAS DE MICRODUREZA VICKERS (H_v).

En la realización de los ensayos de indentación y para evitar cualquier irregularidad superficial las muestras se montaron sobre un matriz epoxi, se pulieron y se esmerilaron con una capa de diamante. A las muestras así preparadas se aplicaron cargas de 100 g y los resultados experimentales obtenidos (promedio de 7 medidas) vienen reflejados en la tabla siguiente.

Tabla 9.6 Valores de microdureza Vickers (H_v).

MUESTRA	C(g)*	H _v (GPa)
CE	100	8,0(6)
GC	100	11,4(2)
CI	100	12,0(5)
GP	100	9,5(7)
CEPr	100	2,9(2)
GCPr	100	10,9(6)
CIPr	100	11,1(6)
GPPr	100	8,7(5)

*C: carga para la indentación en gramos.

De los valores presentados en la Tabla 9.6 se puede extraer la siguiente información:

i) los geles presentan siempre unos valores de microdureza superiores a la vía cerámica.

ii) la resina de citratos y el gel coloidal son las rutas que mayores valores de microdureza Vickers presentan.

iii) la entrada del praseodimio no produce variaciones significativas en la microdureza. La muestra cerámica con praseodimio presenta un valor de microdureza anormalmente bajo en relación a las otras muestras (dada la elevada porosidad abierta que presentaba dicha muestra era dificultosa su indentación).

Para explicar dichas observaciones se pueden considerar los siguientes aspectos:

a) microestructura y densificación relacionado con la vía de síntesis utilizada.

Los geles densifican mejor que las muestras cerámicas, las microfotografías de las muestras representativas (Figura 9.5 y Figura 9.6) estaban de acuerdo con este hecho, lo cual repercute en unos valores mayores de microdureza como así sucede según la tabla anterior.

De todas las vías de síntesis, es en la resina de citratos, asociada a una mayor densificación, en la que obtenemos unas mejores propiedades mecánicas (H_v),

b) influencia del praseodimio como dopante.

Para muestras preparadas de la misma manera, con densificaciones semejantes, la entrada de praseodimio en la red no mejora, a diferencia de lo que ocurría en los sistemas Ca-ZrO₂ e Y-ZrO₂, las propiedades mecánicas,

c) presencia de otras fases cristalinas además de la circona cúbica.

A partir de los resultados obtenidos la presencia de monoclinica no tiene un papel relevante en la microdureza, aunque es complicada su discusión por la influencia de los dos aspectos anteriormente comentados.

9.5.5 PROPIEDADES ELÉCTRICAS.

El comportamiento eléctrico del material se estudio mediante la espectroscopía de impedancia compleja en las condiciones detalladas en el apartado 3.9. En la Figura 9.1 se presentan los espectros de impedancia compleja de muestras representativas.

Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que la muestra cerámica sin dopar (CE), a diferencia de lo que ocurre con las otras muestras no dopadas, no presenta contribución resistiva asociada a la frontera de grano, si bien la aportación resistiva de grano (arco a altas frecuencias) es mucho mayor que en el resto de muestras (del orden de $10^5 \Omega$ frente a $10^3 \Omega$ en el gel polimérico sin dopar (GP) y la resina de citratos (CI)). La ausencia de circona monoclinica en el gel coloidal sin praseodimio (GC) (ver Tabla 9.3) disminuye drásticamente la aportación resistiva del grano ($10^2 \Omega$ a 600 °C).

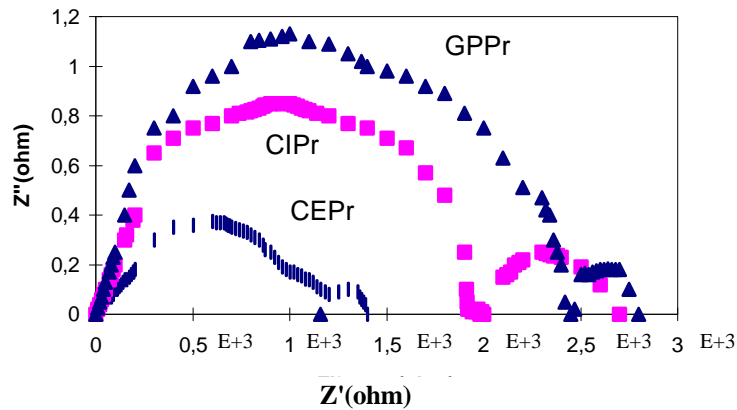


Figura 9.1 Espectro de impedancia compleja de diferentes muestras (CEPr, CIPr, GPPr) a 600 °C. Z': componente real, Z'': componente imaginaria.

El efecto del praseodimio produce una disminución de la resistencia total de las muestras, pero su efecto depende en gran medida del método de síntesis. En la muestra cerámica (CE, CEPr) la resistencia total es aproximadamente 100 veces menor en la muestra dopada (CEPr), en la resina de citratos (CI-CIPr) tanto la aportación resistiva del grano como de la frontera de grano son 10 veces mayores en la muestra no dopada (CI), en la ruta polimérica la resistencia disminuye unas 5 veces en la muestra dopada (GPPr), mientras en el gel coloidal el efecto es menor y la aportación resistiva total es unas 2 veces menor.

Este comportamiento concuerda con los resultados obtenidos en DRX (ver 9.5.1.1): las muestras no dopadas en las que se detecta circona monoclinica además de la circona cúbica son las que presentan unas mayores diferencias, así las muestras con mayor proporción de monoclinica CE, y CI tienen una aportación resistiva mucho mayor frente a CEPr (se detecta cúbica como fase predominante) y CIPr (se detecta circona cúbica como fase única). El GP con menor proporción de monoclinica (ver Tabla 9.3) frente a GPPr (fase cúbica) presenta unas diferencias intermedias y el gel coloidal, que es la vía en la que se estabiliza la circona cúbica como fase única en las dos muestras (GC y GCPr), es la que presenta una menor diferencia entre las muestras en cuanto a aportación resistiva total (el doble en GC que en GCPr).

Las diferencias de conductividad puestas de relieve entre las muestras de la Figura 9.1 indican diferencias de composición no detectadas por DRX ni AXDE.

La presencia de un catión extraño (el praseodimio) tendría un impacto negativo sobre la conductividad del grano en la circona cúbica debido a las modificaciones que produciría dicho catión en la red huésped de circona, y también a la posible segregación del dopante en regiones intergranulares lo cual produciría un efecto bloqueante en la frontera de grano. La entrada del catión en la red huésped produce cambios en la carga local y en los parámetros reticulares debido a la valencia del propio ion dopante y a la diferencia de tamaño respecto del catión al cual sustituye (Zr⁺⁴) en dicha red. Este es el caso de praseodimio: los datos obtenidos por DRX no revelan la presencia de ninguna fase asociada a dicho catión y por otra parte las medidas de parámetros reticulares indican un aumento de los parámetros de la circona cúbica estabilizada en las muestras

dopadas, por tanto el praseodimio entra en disolución sólida en la circona cúbica estabilizada con magnesio.

Los datos de la literatura^{24,25}, indican que las vacantes de oxígeno generadas por la entrada en la red de la circona de un dopante de valencia menor que el Zr⁺⁴ se asocian al Zr⁺⁴ o al dopante dependiendo del tamaño de dicho dopante, a saber para dopantes mayores que el circonio las vacantes se asocian a éste y para dopantes con tamaño menor las vacantes de oxígeno van ligadas a dicho dopante. Esto tiene gran influencia en la conductividad de las muestras, puesto que el par Zr⁺⁴-vacante de oxígeno está energéticamente favorecido produciendo un aumento de la conductividad. Por otra parte, en los pares dopante-vacante de oxígeno dichas vacantes están más ligadas y disminuye la conductividad iónica del material.

En nuestro caso, el praseodimio (dopante) tiene un radio iónico mayor que el circonio, por lo que las vacantes de oxígeno generadas con la entrada del mismo en la red de la circona estarían asociadas al circonio con el consiguiente aumento de la conductividad, como así se refleja en los resultados anteriormente comentados.

Se han calculado las energías de activación asociadas al grano en muestras representativas cuyos datos se presentan en la Tabla 9.7.

Tabla 9.7 Energías de activación asociadas al grano de muestras representativas.

CEPr	0,80
GC	1,36
GP	1,17
GPPr	1,16

Los valores obtenidos alrededor de 1 eV son semejantes a los obtenidos en la bibliografía para circonas estabilizadas¹⁰. El praseodimio ejerce una ligera influencia positiva sobre la energía de activación.

9.6 BIBLIOGRAFÍA.

- ¹ E.C. Subbarao, “*Advances in ceramics*”, American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 1981 pag. 9 vol 3.
- ² C.J. Howard, R. J. Hill, B. E. Reichert. “*Structures of the ZrO₂ polymorphs at room temperature by high resolution neutron powder diffraction*”, Acta Cryst., B44 116-120, 1988.
- ³ Subbarao, E.C. Zirconia, sn overview, In advances in Ceramics, Vol 3 Science and Technology of Zirconia I, eds A.H. Heuer and L.W. Hobbs. American Ceramic Society, Columbus, OH, pp 1-24, 1981.
- ⁴ Hannink, R.H. J. & Garvie, R.C., “*Sub-eutectoid aged Mg-PSZ alloy with enhanced thermal up-shock resistance*”. J. Mater. Sci. **17**, 2637-43, 1982.
- ⁵ C.T. Grain, “*Phase Relations in the MgO-ZrO₂ system*”. J. Am. Ceram. Soc. **50** {6} 288-90, 1967.
- ⁶ Viechnicki, D. & Stubican, V.S. “*Mechanism of decomposition of the cubic solid solutions in the system ZrO₂-MgO*”, J. Am. Ceram. Soc. **48**, 292-7, 1965.
- ⁷ Hannink, R.H.J. “*Microstructural development of subeutectoid aged MgO-ZrO₂ alloys*”, J. Mater. Sci. **18**, 457-70, 1983.
- ⁸ Farmer, S. C. Heuer, A.H. & Hannink, R.H.J., “*Eutectoid decomposition of MgO-partially stabilized ZrO₂*”, J. Am. Ceram. Soc., 70, 431-40, 1987.
- ⁹ E.N.S. Muccillo & M. Kleitz, “*Impedance Spectroscopy of Mg-Partially Stabilized Zirconia and cubic phase decomposition*”, J. European Ceramic Society, **16**, 453-465, 1996.
- ¹⁰ Eliana N.S. Muccillo & M. Kleitz, “*Ionic Conductivity of Fully Stabilized ZrO₂:MgO and blocking Effects*”, J. European Ceramic Society, **15**, 51-55, 1995.
- ¹¹ P. Kundu, P. Pal, and S. Sen “*Preparation and Thermal Evolution of sol-Gel derived Transparent and ZrO₂ and ZrO₂-MgO Gel Monolith*”, J. Mater. Sci., **23**, 1539-46, 1988.
- ¹² N.H. Brett, M. Gonzalez, J. Bouillot and J. C. Niepce, “*Neutron and X-ray Diffraction Studies on Pure and Magnesia-Doped Zirconia Gels Decomposed in Vacuo*”, J. Mater. Sci., **19**, 1349-58, 1984.
- ¹³ J. Livage, K. Doi, and C. Mazieres, “*Nature and Thermal Evolution of Amorphous Hydrated Zirconium Oxide*”, J. Am. Ceram. Soc., **51** {6} 349-53, 1968.
- ¹⁴ Deane K. Smith and Herbert W. Newkirk, “*The crystal Structure of Baddeleyite (Monoclinic ZrO₂) and its Relation to the polymorphism of ZrO₂*”, Acta Cryst. **18**, 983, 1965.
- ¹⁵ M.I. Domnina and S.K. Filatov, “*High Temperature Diffraction Analysis of Metastable Zirconium Dioxide*”, Inorg. Mater., **19**, 828-32, 1983.
- ¹⁶ Mari Lou Balmer, Fred F. Lange, and Carlos G. Levi, “*Metastable Phase Selection and Partitioning in ZrO₂-MgO Processed from Liquid Precursors*”, J. Am. Ceram. Soc. **75** {4} 946-52, 1992.

¹⁷ S. Prietzel, L. J. Gauckler, and G. Petzow, "Stabilizing of Cubic ZrO₂ in the system ZrO₂-MgO-Ta₂O₅ and Its Electrical Conductivity", 725-30 in Science of Ceramics, Vol 9 Edited by H. Hausner. Deutsche Keramische Gesellschaft, Weiden, Germany 1980.

¹⁸ F. Capel, C. Moure y P. Durán, "Procesado y Caracterización de electrolitos sólidos del sistema ZrO₂-Y₂O₃-MgO", Bol. Soc. Esp. Ceram. vidr. **30** {6} 484-488, 1991.

¹⁹ J. Tartaj, J.F. Fernández, C. Moure, and P. Durán, "Influence of seeding on the crystallization kinetics of air-calcined Y-TZP gel-derived precursors", Materials Research Bulletin, **32**, 1525-1533, 1997.

²⁰ R.C. Garvie, "Ocurrence of metastable tetragonal zirconia as a crystallite size effect", J. Phys. Chem., vol 69 {4},1238-43, 1965.

²¹ I. Abraham, G. Gritzner, "Mechanical properties of doped cubic zirconia ceramics", Journal of materials Science Letters, **12**, 995-997, 1993.

²² Dae-Joo Kim, "Lattice Parameters Ionic conductivities, and Solubility limits in Fluorite-Structure MO₂ Oxide (M= Hf⁺⁴, Zr⁺⁴, Ce⁺⁴, Th⁺⁴, U⁺⁴) Solid Solutions", J. Of Am. Ceram. Soc., **72** (8), 1415-21, 1989.

²³ Masatoma Yashima, Nobuo Ishizawa, and Masahiro Yoshimura, "Application of an Ion-Packing Model Based on Defect Clusters to Zirconia Solid Solutions: I, Modeling and Local Structure of Solid Solutions", J. Am. Ceram. Soc., **75** (6), 1541-49, 1992.

²⁴ P. Li, I. W. Chen, J. E. Penner-Hahn, "Effect of dopants on Zirconia Stabilization, An X-Ray Absortion Study: I-Trivalent Dopants", J. Am. Ceram. Soc., **77** (1), 118-124, 1994.

²⁵ R. M. Slilaty, F. M. B. Marques, "Electrical Conductivity Of Ytria Satabilized Zirconia (YSC) doped with Transition Metals", Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr., **35** (2), 109-115, 1996.

10. COMPARACIÓN DE RESULTADOS DEL PROCESADO DE ESTABILIZACIÓN-SINTERIZACIÓN SIMULTÁNEA EN LOS SISTEMAS Pr,Ca-ZrO₂, Pr,Y-ZrO₂ y Pr,Mg-ZrO₂.

De la comparación de los resultados obtenidos en los subsistemas Pr,Ca-ZrO₂ tratados según un proceso de estabilización-sinterización sucesiva (tratamientos de estabilización de los polvos y posterior densificación a temperaturas relativamente bajas del apartado 7.1) y según un proceso de estabilización-sinterización simultánea (apartado 7.2), ya se indicaron algunos aspectos relevantes en el comportamiento de las muestras:

(i) hay una inversión del comportamiento de los polvos: los de baja reactividad por barrera difusional (cerámicos) o los de cristalización homogénea (polímeros) daban buenos resultados en el proceso sucesivo, en cambio las rutas que permiten obtener precursores nanoestructurados con capacidad de cristalización heterogénea (presencia de aniones...), como los citratos o los coloides son los que presentan un mejor comportamiento por procesado de estabilización-sinterización simultánea,

(ii) que los polvos sean nanoestructurados sólo es relevante en el tratamiento simultáneo: los polvos nanoestructurados de bajo tamaño de partícula (indistinguible) y con desarrollo de microagregados de granulometría más fina, sinterizan mejor por la vía simultánea produciendo tamaños de grano y poro muy pequeños (5-7 μm en los mejor sinterizados vía simultánea de la muestra CIPr en 7.2, frente a 20-25 μm en la sucesiva de la muestra CEPr de 7.1), en cambio, por la ruta de estabilización-sinterización sucesiva la mayor duración del procesado térmico no hace decisivo el carácter nanoestructurado de los polvos ni la mayor homogeneidad granulométrica de los mismos,

(ii) la reactividad de los polvos para estabilizar completamente la circona cúbica presenta diferencias relacionadas con el método de síntesis similares a las anteriormente descritas: las vías nanoestructuradas con capacidad de cristalización heterogénea estabilizan mejor, en las muestras dopadas (GCPr y CIPr), el polimorfo cúbico por el tratamiento simultáneo a 1.500°C y en cambio en los polímeros y cerámicas es más fácil detectar CaZrO₃ o circona monoclínica. En el tratamiento sucesivo todo transcurre a la inversa, las vías altamente homogéneas (alcóxidos) o cerámicas son las que mejor reaccionan, manteniendo los coloides y citratos las fases residuales o desagregadas anteriormente mencionadas.

Por lo tanto deberíamos concluir que con el objetivo de obtener buenos densificados y un adecuado control composicional y del tamaño de grano, los mejores polvos son los del tipo citrato o coloide tratados por el procedimiento de estabilización-sinterización simultánea. Pareció pues interesante comparar los diferentes sistemas estabilizantes (Ca, Y, Mg) cuando son tratados por el procedimiento simultáneo siempre más rápido y menos engorroso que el lento de estabilización-sinterización sucesiva y en el que el diseño microestructural inicial parece perder eficacia, de hecho las mezclas cerámicas presentan los mejores comportamientos en este procesado sucesivo.

El comportamiento de los tres sistemas, Pr-(Ca-ZrO₂), Pr-(Y-ZrO₂) y Pr-(Mg-ZrO₂), presenta importantes similitudes y también diferencias:

(1) la secuencia de densificación parece similar a la observada en el sistema Pr,Ca-ZrO₂ y comentada anteriormente: las rutas que permiten obtener precursores nanoestructurados con capacidad de cristalización heterogénea (presencia de aniones...), como los citratos o los coloides presentan un mejor comportamiento que las vías de lenta difusión (cerámica) o de cristalización homogénea (geles a partir de alcóxidos o poliméricos). En general, las densificaciones a 1.500 °C/1.600°C no superan la etapa intermedia de densificación y será necesario densificar a temperaturas superiores o modificar el procesado de los polvos actuando sobre los aglomerados de los polvos presinterizados (molturación) o de prensado (prensado en caliente o prensado isostático).

(2) el praseodimio siempre parece tener un efecto positivo en la sinterización de los polvos y siempre se integra en disolución sólida en el retículo de la circonita, este hecho queda perfectamente ilustrado en el sistema Pr,Mg-ZrO₂ en el que las muestras sin praseodimio presentan una contracción de red y en cambio la entrada del relativamente grande ion Pr⁺³ produce una dilatación de la celda elemental de la circonita. En este sentido la adición de praseodimio como agente densificante en los sistemas de circonita estabilizada estudiados ha sido contrastado en los subsistemas de calcio y de itrio.

(3) el praseodimio se integra en la red cristalina de la circonita en disolución sólida, sin embargo el efecto estructural del praseodimio es distinto en cada subsistema. En el caso de Pr,Ca-ZrO₂ el praseodimio disuelto impide la total solubilización del calcio que en todas las muestras aparece relativamente desagregado en forma de CaZrO₃ en estudios AXDE. En el caso del subsistema Pr,Y-ZrO₂ el efecto va más lejos, la presencia de praseodimio estabiliza el polimorfo cúbico frente al tetragonal observado en todas las muestras no dopadas. Por último, en el subsistema Pr,Mg-ZrO₂ la presencia de praseodimio evita la segregación de monoclinica aún detectada en las muestras no dopadas a 1.500°C.

(4) las propiedades mecánicas de los materiales están en relación con su grado de densificación, al comparar los valores de las tablas de resultados se observan dos hechos relevantes:

(i) aunque en la densificación sucesiva se obtengan valores de densidad más altos (96% frente a 91% del tratamiento simultáneo en el mejor de los casos), las microdurezas son aproximadamente las mismas (del orden de 10 GPa en las muestras de mejor densificación, 8 GPa en las de comportamiento intermedio y 4 GPa en las peor sinterizadas).

(ii) los mejores resultados Vickers se obtienen con las circonitas Pr,Mg-ZrO₂ donde se alcanzan valores de 11 GPa en las mejor densificadas, 9 GPa en las intermedias y 8-4 GPa en las de peor comportamiento, las circonitas cúbicas del sistema Pr,Y-ZrO₂ presentan unos resultados de microdureza relativamente inferiores a las de Mg y Ca.

(5) la conductividad dentro del grano de las diferentes muestras está en íntima relación con la composición: la presencia de circonita monoclinica o de CaZrO₃ la disminuye drásticamente. En este sentido, la diferente capacidad de los métodos de síntesis para estabilizar la circonita e impedir la desagregación de estas fases influye de

forma importante en la conductividad del material, así aunque los tamaños de celda medios sean iguales y los difractogramas idénticos, materiales sintetizados por diferente método presentan conductividades dispares por el método de la impedancia compleja que ponen de manifiesto heterogeneidades microestructurales en el material no detectables por otras técnicas. En general, dado el efecto estructural del praseodimio sobre la estabilización de la circona observada en todos los sistemas, la presencia de praseodimio aumenta la conductividad del material. Los valores de las energías de activación medidas para la conductividad en las muestras estudiadas están en el intervalo 0,8-1,1 eV no pudiendo establecerse diferencias entre los diferentes sistemas ni métodos de síntesis.

11. CONCLUSIONES.

A partir de la discusión realizada en los capítulos de la parte experimental de esta memoria, pueden extraerse las siguientes consideraciones a modo de conclusiones:

1.- En el sistema Pr-ZrSiO₄ (capítulo 4):

1.1.- El amarillo de praseodimio en circón se puede obtener a temperaturas de calcinación ligeramente inferiores al utilizar el método de gel coloidal (1.100 °C frente a los 1.150 °C de las vías cerámicas industriales).

1.2.- La reactividad del sistema Pr-ZrSiO₄ sin fluoruros aumenta en las muestras preparadas por métodos sol-gel (sobre todo en el GCSF), tanto en la obtención del silicato de circonio como en la obtención de una coloración amarilla no obtenida en la muestra CESF.

1.3.- El color amarillo del pigmento de praseodimio circón no puede asociarse únicamente a la presencia del mineralizador. El aspecto semejante que presentan los espectros UV-V de las muestras con y sin fluoruros asociadas todas ellas a una coloración amarilla así lo confirma.

1.4.- En las muestras con fluoruros se detecta el circón a menores temperaturas: efecto mineralizador del NaF. La presencia de NaF inhibe la volatilización del praseodimio a las temperaturas de síntesis por formación del compuesto intermedio Na₂Pr₈(SiO₄)₆F₂, por lo que se consiguen coloraciones del pigmento más intensas que las obtenidas en las muestras sin fluoruros.

1.5.- En las vías geles, se estabiliza, previamente a la cristalización del silicato de circonio y como primera fase cristalina la circona tetragonal. Dicha estabilización se produce por factores de confinamiento en la matriz amorfa silicatada por lo que existe un tamaño crítico, en torno a los 30 nm, de cristalito de circona tetragonal a partir del cual se produce la transición martensítica a circona monoclinica.

1.6.- La presencia de praseodimio favorece el confinamiento de la circona tetragonal siendo de notar la estabilización de la misma hasta 1.200 °C en la muestra gel polimérico sin fluoruros (GPSF). La presencia de fluoruros desestabiliza la circona tetragonal permitiendo la reacción entre la circona monoclinica y la sílice para dar el circón: en este sentido la presencia de NaF permite obtener circón a más baja temperatura.

1.7.- Los parámetros reticulares obtenidos en las muestras a 1.250 °C y a 1.300 °C junto con la pérdida de color a 1.300 °C, así como los resultados de la espectroscopía UV-V y los estudios MEB-AXDE del pigmento Pr-ZrSiO₄, indican que el praseodimio (Pr⁺³) se encuentra encapsulado en la matriz de circón.

1.8.- El color Pr-ZrSiO₄ desarrollado en torno a los 1.100-1.200 °C, según la vía de síntesis, sufre una ulterior degradación con el tratamiento térmico. Este hecho es compatible con la hipótesis del encapsulamiento: la degradación se produce por una pérdida por exolución de los óxidos cromóforos por simple presión de vapor.

1.9.- En las muestras obtenidas a partir de geles, la circona tetragonal estabilizada desarrolla una coloración amarilla que resiste el esmaltado en matrices fundentes de revestimiento cerámico (pigmento Pr-ZrO₂(t)).

2.- En el sistema Pr-ZrO₂ (capítulo 5):

2.1.- El praseodimio no estabiliza a temperatura ambiente los polimorfos de alta temperatura de la circona.

2.2.- Se estabiliza un pirocloro de praseodimio (Pr₂Zr₂O₇) a 1.400 °C en los geles y a 1.200 °C en las muestras cerámicas más ricas en praseodimio, que evoluciona con la temperatura hasta 1.400°C.

2.3.- Se obtiene un pigmento cerámico amarillo. En las condiciones de trabajo no se puede afirmar que dicho pigmento este asociado al sistema Pr-ZrO₂(m) o al pirocloro de praseodimio (Pr₂Zr₂O₇) que son las dos fases detectadas en DRX de los polvos.

3.- En el sistema pigmentante Pr-(Ca-ZrO₂) (capítulo 6):

3.1.- En todas las muestras se obtiene un pigmento asociado al sistema Pr-ZrO₂, el cual resiste el esmaltado en matriz fundente.

3.2.- El pigmento presenta una color amarillo poco intenso. El contenido de calcio lo modifica ligeramente: favorece la coloración amarilla aunque decrece la luminosidad y produce tonalidades más rojizas.

3.3.- El praseodimio no afecta a la estabilización del sistema Ca-ZrO₂ ya que en todo el intervalo de composiciones se estabiliza el polimorfo cúbico de alta temperatura. El praseodimio es el ión cromóforo.

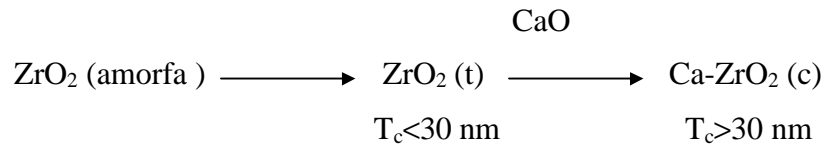
3.4.- El praseodimio entra en disolución sólida en la circona cúbica estabilizada: la variación de parámetros reticulares obtenida, la detección de circona cúbica como fase única por DRX (excepto CI3 y GE3) y la distribución homogénea del praseodimio observada por microscopía electrónica así lo indican.

3.5.- Comparando las diferentes rutas de síntesis, la resina de citratos presenta mayor facilidad para la cristalización que las otras vías: la concentración de circona estabilizada, el tamaño de cristalito, la intensidad de picos en DRX y el desarrollo de CaZrO₃ lo confirma, si bien esto no es relevante para el color de la muestra.

4.- En el sistema Pr-(Ca-ZrO₂) (capítulo 7):

4.1 ESTABILIZACIÓN-SINTERIZACIÓN SUCESIVA (apartado 7.1)

4.1.1.- El praseodimio promueve la estabilización de circona cúbica en los geles, el mecanismo de reacción en estos casos parece desarrollarse a través de la circona tetragonal de bajo tamaño de cristalito de acuerdo con el esquema:



En cambio, en las muestras cerámicas el mecanismo de reacción es diferente, con formación del pirocloro de circonio (Pr₂Zr₂O₇) como fase intermedia de reacción.

4.1.2.- El aumento de los parámetros reticulares en la muestra cerámica con praseodimio (CEPr) y gel coloidal con praseodimio (GCPPr) respecto de las respectivas muestras sin dopar CE y GC indican la entrada de dicho catión en disolución sólida en la red de la circona cúbica estabilizada con calcio (Ca-ZrO₂).

4.1.3.- La conductividad que presentan las muestras está asociada con el grado de estabilización de la circona: las muestras con fase única en DRX (CE, CEPr, y GCPPr) son las más conductoras, las que presentan desagregados de CaZrO₃ (GPPPr, GEPr y CIPPr) son menos conductoras y las de peor comportamiento son las que presentan circona monoclinica desagregada (GC).

4.1.4.- La sinterización de las muestras seguida tanto por la densificación como por la microdureza Vickers viene afectada por la presencia del praseodimio que se muestra como un agente densificante activo. Asimismo la densificación mejora cuando en los polvos presinterizados los microagregados son relativamente pequeños (40 μm).

4.1.5.- En el proceso de estabilización-sinterización sucesiva las rutas difusionalmente menos reactivas (CEPr) y las vías con tendencia a estabilizar estados amorfos, dada su alta homogeneidad (GPPr), son las que presentan un mejor comportamiento.

4.2 ESTABILIZACIÓN-SINTERIZACIÓN SIMULTÁNEA (apartado 7.2)

4.2.1.- El praseodimio retrasa la estabilización de la circonita cúbica. Los resultados de DRX de las pastillas sinterizadas a 1.500 °C/12 h en los geles dopados (excepto GCPr) en los que se detectaba la presencia de circonato de calcio como fase secundaria, a diferencia de lo que ocurría en las muestras no dopadas en las que se detecta como fase única la circonita cúbica estabilizada, así lo confirma. A 1.600 °C en todas las muestras, dopadas y sin dopar, se detecta circonita cúbica estabilizada como fase única, aunque en las muestras dopadas se produce la segregación de CaZrO₃.

4.2.2.- Los valores más altos de los parámetros reticulares obtenidos en las muestras dopadas, como corresponde a un mayor radio iónico del praseodimio frente al circonio, nos permite afirmar que en el tratamiento térmico al que han sido sometidas las muestras el praseodimio entra en disolución sólida en la circonita cúbica estabilizada con calcio.

4.2.3.- El efecto del dopado en los geles, en los cuales se detectaba una distribución homogénea del praseodimio, favorece la densificación. En el polvo cerámico presinterizado todavía se detectaban restos del óxido de praseodimio utilizado como precursor, esta heterogeneidad química impedía el efecto beneficioso sobre la sinterización en esta muestra.

4.2.4.- La mejor densificación de las muestras dopadas está relacionada con unos valores mayores de microdureza Vickers, incluso la muestra cerámica (CEPr) que densificaba peor que la no dopada (CE) presenta un valor superior de microdureza. Esto nos permite afirmar que el praseodimio mejora las propiedades mecánicas en cuanto a microdureza.

4.2.5.- Las diferencias observadas en los geles (resina de citratos) respecto de las muestras cerámicas en los polvos presinterizados explican la diferente sinterizabilidad (densificación) que presentan dichas rutas. Los geles, con aglomerados formados por nanopartículas con una distribución homogénea de los componentes, sinterizan mejor que las muestras cerámicas cuyos aglomerados están formados por partículas de mayor tamaño asociables a los precursores y con una distribución heterogénea de los mismos.

4.2.6.- La diferente microestructura observada por microscopía electrónica concuerda con las diferentes densificaciones obtenidas. Las muestras cerámicas presentan una gran porosidad abierta, con un tamaño de grano indiscernible (mayor que

2 μm); mientras que los geles presentan una porosidad menor, cerrada y con un tamaño de grano en torno a las 2 μm (o mayor en la resina de citratos). Esta microestructura de los geles favorece la mayor densificación y en consecuencia unas mejores propiedades mecánicas (microdureza).

4.2.7.- La resina de citratos, a pesar de la gran cantidad de orgánicos y de cloruros utilizados en el procesado, es la que presenta, contrariamente a lo reflejado en la bibliografía para muestras con este tipo de compuestos, unos mejores resultados en cuanto a densificación y propiedades mecánicas, lo cual está de acuerdo con la microestructura observada por microscopía electrónica: menor porosidad, porosidad cerrada y tamaño medio de grano mucho mayor que en el resto de muestras (7 μm).

4.2.8.- El GCP_r es el que más fácilmente estabiliza la circona cúbica en las muestras dopadas (a 1.500 °C/2 h se detecta como fase única).

4.3 COMPARACIÓN DE LOS PROCESOS 7.1 y 7.2.

4.3.1.- La utilización de nanoestructurados es más efectiva en relación a la densificación al utilizar el procedimiento de estabilización-sinterización simultánea ya que en el procedimiento sucesivo los nanoestructurados resultan menos efectivos que la vía cerámica.

5.- En el sistema Pr-(Y-ZrO₂) (capítulo 8):

5.1.- El praseodimio promueve la estabilización de la circona cúbica frente a la tetragonal. Todas las muestras dopadas presentaban como fase única detectada por DRX la circona cúbica, mientras que en las muestras sin praseodimio se detectaban los dobletes característicos de la circona tetragonal. Esta diferencia en cuanto a la estabilización del polimorfo de circona es corroborada por los resultados obtenidos en la espectroscopía Raman.

5.2.- El praseodimio entra en disolución sólida en la circona cúbica. La variación de los parámetros reticulares con un aumento significativo de dichos parámetros respecto de la fase cúbica en las muestras dopadas, así como la distribución homogénea del praseodimio en la muestra observada por microscopía electrónica nos permiten extraer dicha conclusión.

5.3.- En general, las muestras dopadas con praseodimio densifican mejor que las muestras no dopadas. Estas diferencias son más significativas en la resina de citratos y en el gel polimérico. Sin embargo las densificaciones obtenidas por el método de estabilización-sinterización simultánea utilizado son bajas.

5.4.- Los valores de microdureza obtenidos en las muestras dopadas, en las que se estabilizaba la circonita cúbica, son superiores a los obtenidos en las muestras respectivas sin dopar, en las que se estabilizaba la fase tetragonal. El praseodimio mejora los valores de microdureza Vickers.

5.5.- Los polvos nanométricos de reactividad intermedia (citatos y coloides) son los que mejores resultados desarrollan en la sinterización, por el contrario, las vías de baja difusionalidad (cerámicas) o con dificultades de cristalización (ruta alcóxidos) producen peores resultados.

5.6.- El diferente procesado al que han sido sometido los precursores genera microestructuras diferentes. La ruta cerámica presenta una microestructura caracterizada por una gran porosidad abierta y un tamaño de grano inferior a 6 µm. En los geles se observa una menor porosidad, cerrada y con un tamaño de partícula mayor. El gel polimérico presenta una porosidad intermedia entre las rutas cerámicas y el resto de geles. La resina de citatos y el gel polimérico presentan un elevado grado de interconexión entre las partículas que dificulta la determinación de su tamaño. Por contra, en el gel coloidal se observan claramente las fronteras entre las diferentes partículas, siendo la ruta que presenta un mayor tamaño de partícula.

5.7.- Las diferencias observadas en cuanto a microestructura explican las diferentes densificaciones obtenidas: las muestras cerámicas con mayor porosidad densifican peor que los geles, el gel coloidal con un mayor tamaño de partícula, un mayor grado de compactación y por tanto una menor porosidad es la ruta que presenta una mejor densificación.

5.8.- En las muestras, que de acuerdo con la microestructura presentan mayores densificaciones, se obtienen mayores valores de microdureza Vickers. Así el gel coloidal, la resina de citatos y el gel polimérico por este orden son las rutas que presentan microdurezas más altas.

6.- En el sistema Pr-(Mg-ZrO₂) (capítulo 9):

6.1.- El praseodimio ejerce un papel decisivo en la estabilización de la circonita cúbica a temperatura ambiente en el sistema estudiado, evitando la descomposición en Mg-PSZ. En las muestras sin dopar se detecta además de la circonita cúbica, la circonita monoclinica, mientras que las muestras con praseodimio presentan como fase única la circonita cúbica. Esta influencia es más acusada en la vía cerámica. La muestra sin dopar presenta como fase cristalina mayoritaria la circonita monoclinica mientras que en la muestra dopada (CEPr) la fase mayoritaria es la circonita cúbica, detectándose en ambas muestras periclase sin reaccionar.

6.2.- El aumento del tamaño de la celda unidad en las muestras dopadas y la distribución homogénea del praseodimio en dichas muestras indican la entrada de dicho catión en disolución sólida con el sistema MgO-ZrO₂.

6.3.- El praseodimio no mejora ni la microdureza ni la densificación, presentando las muestras dopadas y no dopadas valores muy semejantes.

6.4.- La entrada de praseodimio en disolución sólida genera vacantes de oxígeno asociadas al Zr⁺⁴ lo cual provoca un aumento de la conductividad.

6.5.- Los geles estabilizan con mayor facilidad la circona que las muestras cerámicas, que son las únicas en las que se detecta, en las pastillas sinterizadas a 1.500 °C/2 h, restos de precursores.

6.6.- Entre los geles, el coloidal es el que presenta una más fácil estabilización, detectándose, tanto en la muestra dopada (GC) como en la no dopada (GCPr), la circona cúbica como fase única.

6.7.- Las vías de reactividad intermedia (citratos y coloides) sinterizan mejor que las poco reactivas o con tendencia amorfa (cerámica y ruta alcóxidos). Los geles sinterizan mejor que las muestras cerámicas. Las diferencias microestructurales observadas en las micrografías MEB así lo corroboran. Los valores anormalmente altos de densificación, atendiendo a la microestructura observada en las micrografía MEB, calculados en las muestras cerámicas se explican por los grandes canales de porosidad abierta.

